

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-221685

(43)Date of publication of application : 11.08.2000

(51)Int.Cl.

603F 7/075
C08L 83/08
G03F 7/039
H01L 21/027

(21)Application number : 11-020224

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 28.01.1999

(72)Inventor : YASUNAMI SHOICHIRO

(54) POSITIVE SILICONE-CONTAINING PHOTOSENSITIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the positive silicone-containing photosensitive composition high in sensitivity and resolution, especially in manufacture of semiconductor devices by incorporating a specified polymer insoluble in water and soluble in alkaline solutions and polymer or the like having the property that the solubility in an alkaline developing solution is increased by action of acids.

SOLUTION: The composition contains the polymer insoluble in water but soluble in an aqueous alkaline solution, having a repeating units each represented by formula I or the like, a compound to be allowed to produce an acid by irradiation with activated light beam and the polymer having the property that solubility in the alkaline developing solution and having repeating units each represented by formula II or the like. In formulae I and II, X is a $-C(=O)=R$ or the like; each of R, Ra, Rb, and Rc is an H atom or the like; each of $R'-R''''$ is a hydroxyl group or the like; Y is an alkyl group or the like; R0 is an aliphatic hydrocarbon group or the like; each of (1)-(n) and (q) is 0 or a positive integer; and (p) is a positive integer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-221685

(P2000-221685A)

(43)公開日 平成12年8月11日 (2000.8.11)

(51)Int.Cl'	識別記号	F I	マーク*(参考)
G 03 F 7/075	5 1 1	G 03 F 7/075	5 1 1 2 H 0 2 5
C 08 L 83/06		C 08 L 83/06	4 J 0 0 2
G 03 F 7/039	6 0 1	G 03 F 7/039	6 0 1
H 01 L 21/027		H 01 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全32頁)

(21)出願番号 特願平11-20224

(22)出願日 平成11年1月28日 (1999.1.28)

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 安波 昭一郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内

(74)代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外4名)

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA09 AB15 AB16

AC01 AC04 AC05 AC06 AD03

BE00 BG00 CB33 CB41 CB52

4J002 AA05X B002X BE00X BE04X

BF00X BQ03X BG13X CP05W

CP06W FD156 GP00

(54)【発明の名称】 ポジ型シリコーン含有感光性組成物

(57)【要約】

【課題】 Deep-UV領域での光吸収が小さく、短波長光源に対応し得る感光性組成物を提供することであり、詳しくは高感度で且つ高い解像力を有し、更に、特に0.2μm以下の微細パターンに於ける現像処理後の膜減りが少なく、矩形形状を与える感光性組成物を提供することを目的とする。更に酸素プラズマ工程での下層へのパターンの転写の際に寸法シフト(寸法変動)が少なく、寸法再現性に優れた感光性組成物を提供すること。

【解決手段】 特定の構造の繰り返し単位を有し、水には不溶性、アルカリには可溶性であるシリコン含有ポリマー、活性光線もしくは放射線の照射により酸を発生する化合物、側鎖に特定の構造を有する基を含む繰り返し単位を含有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する性質のあるポリマーとを含有するポジ型シリコーン含有感光性組成物。

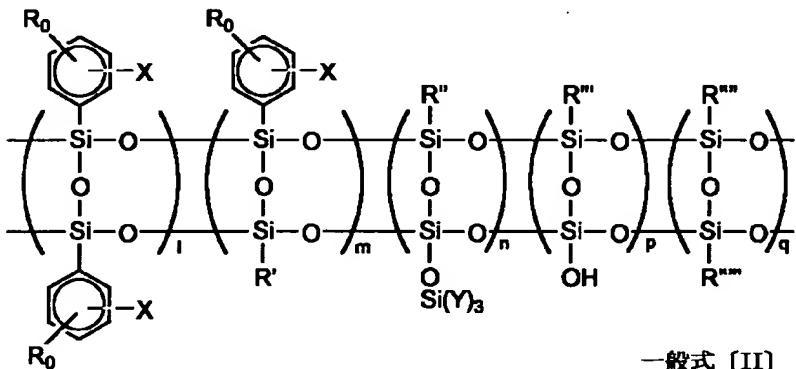
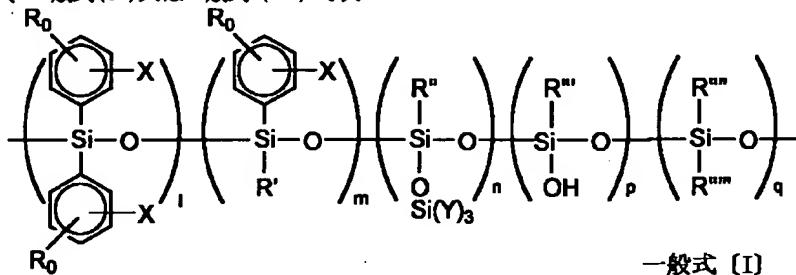
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a)下記一般式〔I〕及び/又は〔II〕で表される繰り返し単位を有し、水には不溶性、アルカリには可溶性であるポリマーと、(b)活性光線もしくは放射線の照射により酸を発生する化合物と、(c)側鎖に

下記一般式〔III〕、一般式〔IV〕又は一般式〔V〕で表*

*される基を含む繰り返し単位を含有し、アルカリ現像液中の溶解度が酸の作用により増大する性質のあるポリマーとを含有することを特徴とするポジ型シリコーン含有感光性組成物。

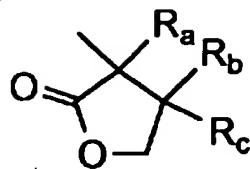
【化1】



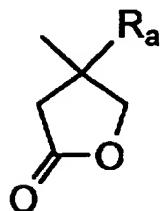
〔一般式〔I〕、〔II〕中、Xは、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$ 基、 $-\text{CH}(\text{OH})-\text{R}$ 基及びカルボキシル基よりなる群から選択される基であり、式中の複数のXは同一でも、異なっていてもよい。ここでRは、水素原子又は置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。R'～R''''は、同一でも、異なっていてもよく、水酸基あるいは、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アラルキ※

※ル基及びフェニル基よりなる群から選ばれた基である。
30 Yは、アルキル基、アルコキシ基又はシロキシル基である。R0は、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい、脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基よりなる群から選ばれた基を表す。l、m、n及びqは、各々0又は正の整数、pは正の整数を示す。

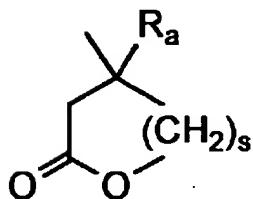
【化2】



一般式 [III]



一般式 [IV]



一般式 [V]

一般式 [III]～(V) 中、Ra、Rb、Rcは、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。sは、2以上のお整数を表す。

【請求項2】 (a)請求項1に記載の一般式 [I] 及び／又は [II] で表される繰り返し単位を有し、水には不溶性、アルカリには可溶性であるポリマーと、(b)活性光線もしくは放射線の照射により酸を発生する化合物と、(d)側鎖に多環式構造を含む繰り返し単位を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する性質のあるポリマーとを含有することを特徴とするポジ型シリコーン含有感光性組成物。

【請求項3】 (a)請求項1に記載の一般式 [I] 及び／又は [II] で表される繰り返し単位を有し、水には不溶性、アルカリには可溶性であるポリマーと、(b)活性光線もしくは放射線の照射により酸を発生する化合物と、(e)側鎖に請求項1に記載の一般式 [III]、一般式 [IV]又は一般式 [V] で表される基を含む繰り返し単位、及び側鎖に多環式構造を含む繰り返し単位を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する性質のあるポリマーとを含有することを特徴とするポジ型シリコーン含有感光性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、紫外線、遠紫外線、X線、電子線、分子線、 γ 線、シンクロトロン放射*50

*線等の輻射線による露光用のポジ型シリコーン含有感光性組成物に関し、さらに詳しくは、ICなどの半導体製造工程で例えば回路基板などを製造する際に用いる、特に高い解像力と感度、矩形な断面形状または広いプロセス許容性をそなえた微細加工用ポジ型シリコーン含有感光性組成物に関する。本発明のポジ型シリコーン含有感光性組成物は、次のような工程で用いることができる。例えば、半導体ウェハー、またはガラス、セラミックス、金属等の基板上にまたはそれらの上に反射防止層や有機膜を設置した上にスピニ塗布法またはローラー塗布法で0.01～3 μ mの厚みに塗布される。その後、加熱、乾燥し、露光マスクを介して回路パターン等を活性光線照射などにより焼き付け、現像してポジ画像が得られる。更にこのポジ画像をマスクとしてエッチングする事により基板にパターン状の加工を施す事ができる。代表的な応用分野にはICなどの半導体製造工程、液晶、サーマルヘッドなどの回路基板の製造、更にその他のフォトファブリケーション工程などがある。

【0002】

【従来の技術】LSIの高集積化にともない従来の単層レジストでは解像限界が明らかになり、レジストを単層ではなく多層化することにより、膜厚が厚くしかも微細な高形状比パターンを形成する方法が提案されている。すなわち、第1層目に有機高分子の厚膜を形成し、その上の第2層に薄膜のレジスト材料層を形成したのち、第

2のレジスト材料に高エネルギー線を照射し、現像する。それにより得られるパターンをマスクとして第1の有機高分子を酸素プラズマエッティング(O2RIE)で異方エッティングすることにより矩形形状性の高いパターンを得ようとするものである(リン、ソリッドステートテクノロジー 第24巻 第73ページ(1981)参照)。

【0003】この場合、第2のレジスト材料層は、O2RIE耐性が高くなればならないので、シリコン含有ポリマーを用いることが提案されている。例えば、パンパロンはシリル化ポリオレフィンスルフィンを報告している(アメリカンケミカルソサイアティ シカゴミイティング予稿集 325ページ(1985)参照)。また、ボウテンらはポリトリメチルシリルブチニルスルファンを報告している(ソサイアティ オブ フォトオブチカル イン ストルメンティション エンジニアリング アブストラクト 631-01 14ページ(1986)参照)。しかしながら、これらのレジスト材料はシリコン含有率が低く、またシリコンが側鎖に導入されているため、酸素プラズマに対する耐性が十分でなく、第1層目の有機高分子をエッティングするときのマスクにはならなかった。また、高解像性のパターン形成のためにはアルカリ現像が可能な非露光形レジストが必要であった。

【0004】この酸素プラズマ耐性を有し、アルカリ現像適性のあるレジスト開発を目指して数々の試みがなされ、また一部はg線露光(露光波長436nm)用等で用いられてきた。例えば、特開平1-283555、特開平4-36754、特開平4-130324、特開平2-29652号の各公報などが挙げられる。しかし、これらはKrFエキシマーレーザー光等を用いる0.3μm以下の微細パターン形成用には露光光に対する光吸収が大きいために、高解像力で矩形な形状を得ることができないという問題があった。

【0005】この露光光に対する光吸収を低減するために、少量の光酸発生剤と、発生した酸によりアルカリ不溶性基が分解してアルカリ可溶性となる化合物を用いて解決しようとする試みも数多くなされてきた。例えば、特開昭63-218948、同63-241542、特

開平4-245248、同6-184311などが挙げられる。

【0006】しかし、こうした試みでも最先端の0.2μm以下の微細パターン形成用に適用すると、光の回折現象により未露光部分と言えども一部分露光されるために現像後の膜減りが大きく矩形形状が得られなかった。また、一部のものではレジスト中のシリコン含量が低いために次の酸素プラズマ工程での下層へのパターン転写の際に、寸法シフトが大きくなり、マスクの寸法を再現し難いという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点を解決し、特に半導体デバイスの製造において、高感度で且つ高い解像力を有する感光性組成物を提供することを目的とする。詳しくはDeep-UV領域での光吸収が小さく、短波長光源に対応し得る感光性組成物を提供することを目的とする。更に、特に0.2μm以下の微細パターンに於ける現像処理後の膜減りが少なく、矩形形状を与える感光性組成物を提供することを目的とする。更に酸素プラズマ工程での下層へのパターンの転写の際に寸法シフト(寸法変動)が少なく、寸法再現性に優れた感光性組成物を提供することを目的とする。

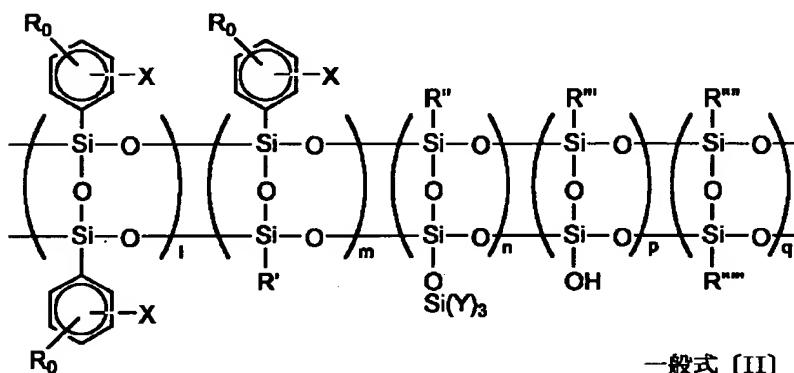
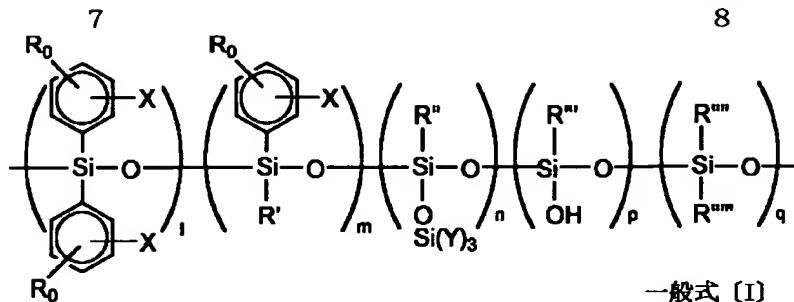
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記諸特性に留意し、鋭意検討した結果、本発明を完成させるに至った。即ち、本発明の目的は、以下の構成で達成できる。

(1) (a)下記一般式(I)及び/又は(II)で表される繰り返し単位を有し、水には不溶性、アルカリには可溶性であるポリマーと、(b)活性光線もしくは放射線の照射により酸を発生する化合物と、(c)側鎖に下記一般式(III)、一般式(IV)又は一般式(V)で表される基を含む繰り返し単位を含有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する性質のあるポリマーとを含有することを特徴とするポジ型シリコーン含有感光性組成物。

【0009】

【化3】

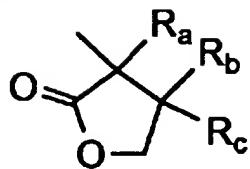


【0010】〔一般式〔I〕、〔II〕中、Xは、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$ 基、 $-\text{CH}(\text{OH})-\text{R}$ 基及びカルボキシル基よりなる群から選択される基であり、式中の複数のXは同一でも、異なっていてもよい。ここでRは、水素原子又は置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。R'～R''''は、同一でも、異なっていてもよく、水酸基あるいは、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、*30

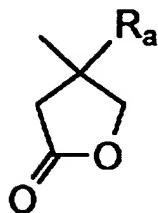
*アラルキル基及びフェニル基よりなる群から選ばれた基である。Yは、アルキル基、アルコキシ基又はシロキシル基である。R0は、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい、脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基よりなる群から選ばれた基を表す。l、m、n及びqは、各々0又は正の整数、pは正の整数を示す。

【0011】

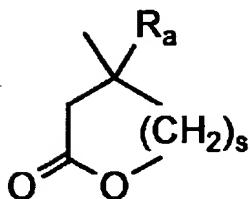
【化4】



一般式 [III]



一般式 [IV]



一般式 [V]

【0012】一般式〔III〕～〔V〕中、Ra、Rb、Rcは、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。sは、2以上の整数を表す。

【0013】(2) (a)上記の一般式〔I〕及び/又は〔II〕で表される繰り返し単位を有し、水には不溶性、アルカリには可溶性であるポリマーと、(b)活性光線もしくは放射線の照射により酸を発生する化合物と、(d)側鎖に多環式構造を含む繰り返し単位を有し、アルカリ現像液中の溶解度が酸の作用により増大する性質のあるポリマーとを含有することを特徴とするポジ型シリコーン含有感光性組成物。

【0014】(3) (a)上記の一般式〔I〕及び/又は〔II〕で表される繰り返し単位を有し、水には不溶性、アルカリには可溶性であるポリマーと、(b)活性光線もしくは放射線の照射により酸を発生する化合物と、(e)側鎖に上記一般式〔III〕、一般式〔IV〕又は一般式〔V〕で表される基を含む繰り返し単位、及び側鎖に多環式構造を含む繰り返し単位を有し、アルカリ現像液中の溶解度が酸の作用により増大する性質のあるポリマーとを含有することを特徴とするポジ型シリコーン含有感光性組成物。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、発明の実施の形態を明らかにするが、本発明はこれに限定されない。本発明のポジ型シリコーン含有感光性組成物は、成分(a)のポリマ*

*一と、成分(b)の化合物と、成分(c)～(e)の少なくとも一種のポリマーとを含有する。成分(a)のポリマーは、例えば特開平1-283555号公報、特開昭63-241542号公報、あるいは特開平4-36754号公報等に記載の合成法を参考にして当業者に於いて適切に合成することができる。本発明の目的をより高度に達成するためには、(a)成分のシリコン含有量が高いことが好ましく、具体的には、(a)成分のポリマー中3～50重量%含有することが好ましく、より好ましくは5～35重量%である。この点では(a)成分の中では一般式〔II〕で表される繰り返し単位を主要構造として有するポリマーの方がより好ましい。

【0016】Rの炭化水素基としては、メチル基、エチル基、ブチル基等が挙げられる。Xはアセチル基が好ましい。R'～R''''のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、クロロメチル基、プロモメチル基等が挙げられ、シクロアルキル基としては、シクロベンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アグマンチル基、p-イソプロピルシクロヘキシル基等が挙げられ、アルケニル基としては、アリル基、イソアロペニル基、ブテニル基等が挙げられ、アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルエチル基等が挙げられ、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等が挙げられる。

R'～R''''としては、メチル基、シクロヘキシル基

基、メトキシ基、エトキシ基が好ましい。

【0017】Yのアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、クロロメチル基等が挙げられ、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、アロポキシ基等が挙げられ、シロキシル基としては、トリメチルシロキシル基、トリエトキシシロキシル基等が挙げられる。Yは例えばメチル基、メトキシ基などが好ましい。Roの脂肪族炭化水素基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルコキシカルボニル基、アシロキシ基、アシル基等が挙げられ、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、オクチル基等が挙げられる。アルコキシ基あるいはアルコキシカルボニル基のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、アロポキシ基、イソアロポキシ基等が挙げられる。アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基等が挙げられる。アルケニル基としては、アリル基、イソプロペニル基、ブチニル基等が挙げられる。アシロキシ基としては、ホルミルオキシ基、アセトキシ基、アロビオニルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、アクリロイルオキシ基、クロトノイルオキシ基等が挙げられる。芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。R0は、水素原子または、炭素数1~6個の、アルキル基、アルコキシ基あるいはアシル基が好ましい。より好ましくは、水素原子又は炭素数1~6個のアルキル基である。

【0018】Rの炭化水素基、R'~R''''のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基及びフェニル基は、さらに置換基を有していてもよく、その場合の置換基としては、例えば、Cl、Br、Fなどのハロゲン原子、-CN基、-OH基、炭素数1~4個のアルキル基、炭素数3~8個のシクロアルキル基、炭素数1~4個のアルコキシ基、炭素数1~4個のアシル基、アシルアミノ基、フリル基、フルフリル基、ビラニル基、アラルキル基、アリロキシアルキル基、シリル基等が挙げられる。アラルキル基としては、ベンジル、フェネチルを例示できる。アリロキシアルキル基としては、フェノキシエチルを例示できる。シリルとしては、トリメチルシリル、トリメトキシシリルを例示できる。これらの中でも合成の容易性を考慮すれば、ハロゲン原子、-CN基、アルコキシ基、アルキル基、シリル基等が好ましい。

【0019】l、m、n、p、qについては、下記条件が好ましく、

$$1/l+m+n+p+q=0.05 \sim 0.95,$$

$$m/l+m+n+p+q=0 \sim 0.95,$$

$$n/l+m+n+p+q=0 \sim 0.95,$$

$$p/l+m+n+p+q=0.02 \sim 0.5,$$

$$q/l+m+n+p+q=0 \sim 0.95,$$

より好ましくは、

$$1/l+m+n+p+q=0.2 \sim 0.9,$$

$$m/l+m+n+p+q=0 \sim 0.7,$$

$$n/l+m+n+p+q=0 \sim 0.5,$$

$$p/l+m+n+p+q=0.05 \sim 0.3,$$

$$q/l+m+n+p+q=0 \sim 0.7,$$

である。

【0020】成分(a)のポリマーの重量平均分子量は特に制限はないが、成分(c)ポリマーとの相溶性、有機溶媒への溶解性等の点からは400~5万が好ましく、更に800~1万、特に1000~8000の範囲が好ましい。

【0021】本発明で使用される成分(b)は、活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物である。光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光により酸を発生する化合物およびそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0022】たとえばS. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387(1974)、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423(1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同Re 27,992号、特開平3-140140号等に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, Macromolecules, 17, 2468(1984)、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31(1988)、歐州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, Polymer J., 17, 73(1985)、J. V. Crivello et al, J. Org. Chem., 43, 3055(1978)、W. R. Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789(1984)、J. V. Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279(1985)、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141(1981)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877(1979)、歐州特許第370,693号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同23,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同3,902,114号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、独国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047(1979)等に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-2

39736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al, J. Rad. Curing, 13(4), 26(1986)、T. P. Gill et al, Inorg. Chem., 19, 3007(1980)、D. Astruc, Acc. Chem. Res., 19(12), 377(1989)6)、特開平2-161445号等に記載の有機金属／有機ハロゲン化合物、S. Hayase et al, J. Polymer Sci., 25, 753(1987)、E. Reichmanis et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1(1985)、Q. Q. Zhu et al, J. Photochem., 36, 85, 39, 317(1987)、B. Amit et al, Tetrahedron Lett., (24) 2205(1973)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., 3571(1965)、P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., Perkin I, 1695(1975)、M. Rudinstei et al, Tetrahedron Lett., (17), 1445(1975)、J. W. Walker et al, J. Am. Chem. Soc., 110, 7170(1988)、S. C. Busman et al, J. Imaging Technol., 11(4), 191(1985)5)、H. M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532(1972)、S. Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799(1985)、E. Reichmanis et al, J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130(6)、F. M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載のO-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M. TUNOOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35(8)、G. Berner et al, J. Rad. Curing, 13(4)、W. J. Mijns et al, Coating Technol., 55(697), 45(1983)、Akzo, H. Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37(3)、欧州特許第0199,672号、同84515号、同044,115号、同618,564号、同0101,122号、米国特許第4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特開平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

【0023】また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物、たとえば、M. E. Woodhouse et al, J. Am. Chem. Soc., 104, 5586(1982)、S. P. Pappas et al, J. Imaging Sci., 30(5), 218(1986)、S. Kondo et al, Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625(1988)、Y. Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 153, 163(1972)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845(1979)、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物

10

20

30

40

50

物を用いることができる。さらにV. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555(1971)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0024】これらのの中でも、露光による酸の発生効率、酸の適性拡散、レジスト中の安定性等の観点からジアゾジスルホン化合物、置換又は非置換のジアリールヨードニウム又はトリアリールスルホニウムの塩、特に置換又は非置換のアリールスルホン酸塩、カソニアースルホン酸塩等が好ましい。

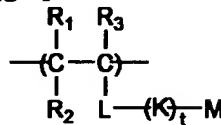
【0025】以下、(c)～(e)成分であるポリマーについて説明する。成分(c)および(e)のポリマーは側鎖に一般式[III]～[V]で表わされる基を少なくとも1つ有する繰返し単位を含有する。一般式[II]～[V]において、Ra、Rb、Rcはそれぞれ独立に水素原子、炭化水素基を表わすが、炭化水素基としては、炭素数1～8個のアルキル基、炭素数4～10個のシクロアルキル基、炭素数7～12個のアラルキル基が挙げられる。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、オクチル基等が挙げられる。シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等が挙げられる。アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルエチル基等が挙げられる。上記Ra、Rb、Rcがアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基である場合、これらの基はさらに置換基を有してもよく、置換基としてはたとえば次のようなものを例示できる。すなわち、Cl、Br、Fなどのハロゲン原子、-CN基、-OH基、炭素数1～4個のアルキル基、炭素数3～8個のシクロアルキル基、炭素数1～4個のアルコキシ基、アセチルアミノ基などのアシルアミノ基、ベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基、フェノキシエチル基などのアリロキシアルキル基、トリメチルシリル基、トリメトキシシリル基などのシリル基を挙げることができる。しかも、置換基の範囲はこれらに限定されるものではない。

【0026】成分(a)との相溶性、現像液適性や本発明の目的を高度に達成させる観点等から、一般式[II]～[V]のRa、Rb、Rcとして好ましくはそれぞれ独立に水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～8のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数7～12のアラルキル基であり、より好ましくはそれぞれ独立に水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～4のアルキル基であり、特に好ましくは、それぞれ独立に水素原子、メチル基、エチル基である。sは2～6の整数が好ましく、より好ましくは2～4であり、特に好ましくは2である。一般式[III]～[V]で表わされる基を側鎖に含む繰り返し単位としては、具体的には下記一般式[V]

I) で表わされる。

【0027】

【化5】



一般式 [VI]

【0028】 R_1, R_2, R_3 はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、 $-C(=O)-Z-R_4$ 基を表わす。 Z は単結合、 $-O-$ 、 $-N(-R_5)-$ で表わされる基を表わす。
 R_4 及び R_5 はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、アラルキル基を表わす。 $R_1 \sim R_5$ のアルキル基、アラルキル基の置換基としては上記 $R_a \sim R_c$ の説明で述べた置換基と同じものが挙げられる。 L は単結合、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)-N(R_6)-$ で表わされる基を表わす。 R_6 は上記 R_6 と同義である。 K は置換基を有してもよいアルキレン基、アラルキレン基を表わす。これらの基の置換基としてはそれぞれ $R_a \sim R_c$ の説明で述べた置換基と同じものが挙げられる。

【0029】 t は 0 又は 1 を表わす。 M は一般式 [II I] ~ [V] で表わされる基のいずれかの基を表わす。 R_4 として好ましくは置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、メチル基、エチル基が特に好ましい。 R_5 として好ましくは水素原子、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、水素原子、メチル基、エチル基が特に好ましい。 $R_1 \sim R_3$ として好ましくはそれぞれ独立に水素原子、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、ハロゲン原子であり、特に好ましくはそれぞれ独立に水素原子、メチル基である。

【0030】 L として好ましくは $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-C-N(CH_3)-$ で表わされる基であり、 $-C(=O)O-$ が特に好ましい。 K とし

10

20

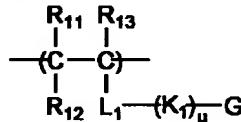
30

て好ましくは置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基、置換基を有してもよい炭素数 7 ~ 12 のアラルキレン基であり、より好ましくは置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基である。 K として特に好ましくはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、 $-C(H_2)CH(CH_3)-$ 基、 $-C(CH_3)_2-$ 基、ブチレン基、 $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 基、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 基、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 基、 $-CH_2C(CH_3)_2-$ 基、 $-CH(CH_3)-CH(CH_3)-$ 基である。

【0031】 成分 (d) あるいは (e) のポリマーは側鎖に多環式構造を有する繰り返し単位を含有する。側鎖に多環式構造を有する繰り返し単位としては、具体的には下記一般式 [VII] で表わされる。

【0032】

【化6】



一般式 [VII]

【0033】 一般式 [VII] において、 $R_{11} \sim R_{13}$ はそれぞれ一般式 [VI] における $R_1 \sim R_3$ と同義である。 L_1 は一般式 [VI] における L と同義である。 K_1 は一般式 [VI] における K と同義である。 u は一般式 [VI] における t と同義である。 G は 1 価の多環式基を表わす。 G として好ましくは置換基を有してもよい炭素数 5 ~ 30 個の脂環式多環式基であり、より好ましくは、置換基を有してもよい炭素数 6 ~ 25 個の脂環式多環式基であり、具体的には下記構造が挙げられる。なお、これらの基の置換基としては、一般式 [III] ~ [V] における $R_a \sim R_c$ の置換基の説明で述べた置換基と同じものが挙げられる。

【0034】

【化7】

(10)

特開2000-221685

17

(1)



(2)



(3)

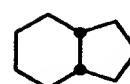


(4)

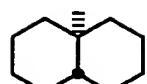


18

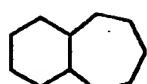
(5)



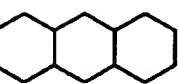
(6)



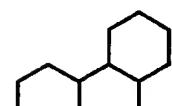
(7)



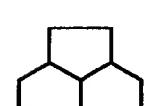
(8)



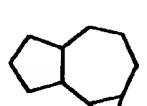
(9)



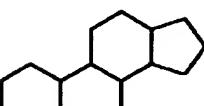
(10)



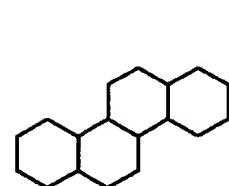
(11)



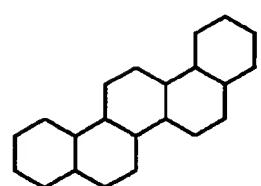
(12)



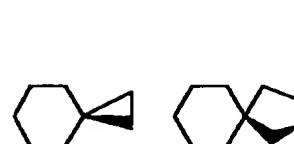
(13)



(14)



(15)



(16)



(17)



(18)



(19)



(20)



(21)



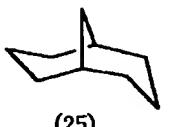
(22)



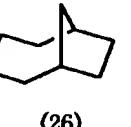
(23)



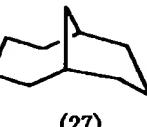
(24)



(25)



(26)



(27)

【0035】

* * 【化8】

19

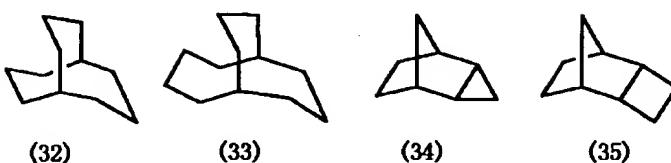


(28)

(29)

(30)

20

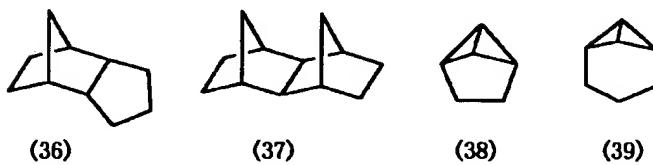


(32)

(33)

(34)

(35)

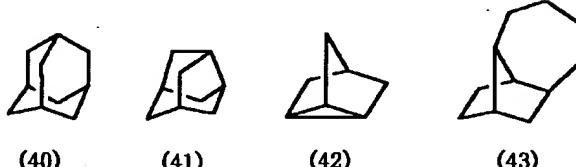


(36)

(37)

(38)

(39)

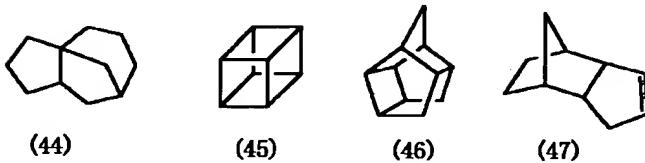


(40)

(41)

(42)

(43)



(44)

(45)

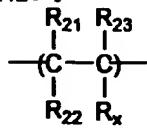
(46)

(47)

【0036】上記の中でも、Gとして特に好ましくは、(5)、(6)、(7)、(9)、(10)、(13)、(14)、(15)、(23)、(28)、(36)、(37)、(40)、(42)、(47)である。Gで表わされる多環式基は任意の部位でK₁又はL₁に連結される。本発明に用いられるアルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する性質のあるポリマーは、一般式【III】～【V】で表わされる基を側鎖に含む繰り返し単位及び/又は多環式基を側鎖に含む繰り返し単位【好ましくは一般式【VI】及び/又は一般式【VI】】で表わされる繰り返し単位】を含有するが、酸分解性をより向上させる目的でさらに別の酸分解性基を側鎖に有する繰り返し単位を含有してもよい。別の酸分解性基を側鎖に有する繰り返し単位としては、具体的には下記一般式【VIII】で表わされる。

【0037】

【化9】



一般式【VIII】

30 * 【0038】一般式【VIII】において、R₂₁～R₂₃はそれぞれ一般式【VI】におけるR₁～R₃と同義である。R_xは酸分解性基を含む基を表わし、具体的には、-C(=O)-O-A、または-Ar-O-Bで表わされる。ここで、Aは-C(R₃₁)(R₃₂)(R₃₃)、-Si(R₃₁)(R₃₂)(R₃₃)、-C(R₃₄)(R₃₅)-O-R₃₆基を表わす。R₃₁～R₃₅はそれぞれ同じでも異なっていてもよく、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基を表わし、R₃₆は置換基を有してもよいアルキル基、シクロアルキル基、アリール基を表わす。但しR₃₁～R₃₃のうち、少なくとも2つは水素原子以外の基であり、またR₃₁～R₃₃、及びR₃₄～R₃₆のうちの少なくとも2つの基が結合して環を形成してもよい。これらの基の置換基としては一般式【III】～【V】のR_a～R_cの説明で述べた置換基と同じものが挙げられる。

【0039】R₃₁～R₃₅として好ましくはそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～4のアルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、t-ブチル基など)、炭素数4～8のシクロアルキル基(シ

21

クロベンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、アダマンチル基など)、炭素数2~4のアルケニル基(ビニル基、プロペニル基、アリル基など)、炭素数7~14のアラルキル基(ベンジル基、フェネチル基など)、炭素数6~12のアリール基(フェニル基、トルイル基、キシリル基など)である。

【0040】 R_{36} として好ましくは置換基を有してもよい炭素数1~6のアルキル基、炭素数4~12のシクロアルキル基、炭素数6~12のアリール基であり、より好ましくは炭素数1~4のアルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基など)、炭素数5~10のシクロアルキル基(シクロベンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、アダマンチル基など)、炭素数6~10のアリール基(フェニル基、トルイル基、キシリル基、t-ブチルフェニル基、イソブロピルフェニル基など)である。 A_r は置換基を有してもよい単環又は多環の2価以上の芳香族基を表わす。置換基としては一般式【III】~【V】のRa~Rcの説明で述べた置換基と同じものが挙げられる。 A_r として好ましくは置換基を有してもよいフェニレン基である。 B は A 又は $-C(=O)-O-A$ 基を表わす。本発明において(c)のポリマーにおいては、上記一般式【III】~【V】で表わされる基及び/又は多環式基が、酸分解性基も兼ね備える場合が好ましい。

【0041】本発明に用いられる成分(c)のポリマーにおいて、一般式【III】~【V】で表わされる基を側鎖に含む繰り返し単位【好ましくは一般式【VI】で表わされる繰返し単位】は10~100モル%含有することが好ましく、20~90モル%がより好ましく、特に好ましくは25~80モル%である。本発明に用いられる成分(d)のポリマーにおいて、多環式基を側鎖に含む繰り返し単位【好ましくは一般式【VII】で表わされる繰返し単位】は10~100モル%含有することが好ましく、20~90モル%がより好ましく、特に好ましくは25~80モル%である。本発明に用いられる成分(e)のポリマーにおいて、一般式【III】~【V】で表わされる繰り返し単位及び多環式基を側鎖に含む繰り返し単位【好ましくは一般式【VI】及び一般式【VII】で表わされる繰返し単位】は合計で10~100モル%含有することが好ましく、20~100モル%がより好ましく、特に好ましくは25~100モル%である。一般式【III】~【V】で表わされる繰り返し単位と多環式基を側鎖に含む繰り返し単位【好ましくは一般式【VII】で表わされる繰り返し単位と一般式【VII】で表わされる繰り返し単位】のモル比率は15/85~85/15が好ましく、20/80~80/20がより好ましく、特に好ましくは25/75~75/25である。本発明に用いられる成分(c)~(e)のポリマーにおいて、酸分解性基を有する繰り返し単位は10~100モル%含

10

20

有することが好ましく、20~100モル%がより好ましく、特に好ましくは30~100モル%である。

【0042】成分(c)のポリマーには、上記一般式【III】~【V】で表わされる繰り返し単位(好ましくは一般式【VI】で表される繰り返し単位)の各繰返し単位を各々2種以上含まれてもよい。成分(d)のポリマーには、上記多環式基を側鎖に含む繰り返し単位(好ましくは一般式【VII】で表される繰り返し単位)の各繰り返し単位を各々2種以上含まれてもよい。成分(e)のポリマーには、一般式【III】~【V】で表わされる繰り返し単位及び多環式基を側鎖に含む繰り返し単位(好ましくは上記一般式【VI】及び一般式【VII】で表される繰り返し単位)の各々繰り返し単位をそれぞれ2種以上含まれてもよい。

30

40

【0043】本発明に用いられる成分(c)、成分(d)、成分(e)のポリマーはそれぞれ一般式【II】~【V】で表わされる繰り返し単位、多環式基を側鎖に含む繰り返し単位、それらの両方の繰り返し単位を含有するが、これらの他に皮膜性、密着性、現像性等を向上させる目的でさらに別の繰り返し単位を含有してもよく、共重合体として使用できる。このような繰り返し単位に相当する共重合单量体としては、たとえば、スチレン類、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物が挙げられる。具体的にはたとえば、スチレン類(例えばスチレン、p-ヒドロキシスチレン、メチルスチレン、メトキシスチレンなど)、アクリル酸エステル類、例えばアルキル(アルキル基の炭素原子数は1~10のものが好ましい)アクリレート(例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-7-オクチル、クロロエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2,2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシベンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペントエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレートなど)：

【0044】メタクリル酸エステル類、例えばアルキル(アルキル基の炭素原子数は1~10のものが好ましい)メタクリレート(例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、

22

5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど) ;
 【0045】アクリルアミド類、例えばアクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、(アルキル基としては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基などがある。)、N, N-ジアルキルアクリルアミド(アルキル基としては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基などがある。)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミドなど;

【0046】メタクリルアミド類、例えばメタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド(アルキル基としては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、t-ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基などがある。)、N, N-ジアルキルメタクリルアミド(アルキル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基などがある。)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミドなど;

【0047】アリル化合物、例えばアリルエステル類(例えば酢酸アリル、カプロン酸アリル、カブリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルなど)、アリルオキシエタノールなど;

【0048】ビニルエーテル類、例えばアルキルビニルエーテル(例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテ

10

20

30

ル、1-メチル-2, 2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど) ;

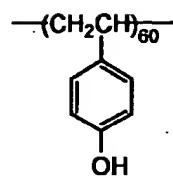
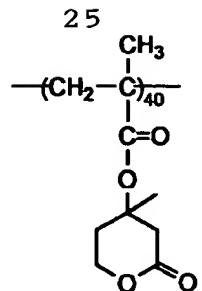
【0049】ビニルエステル類、例えばビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロロアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル-β-フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシカルボキシレートなど;

【0050】イタコン酸ジアルキル類(例えばイタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなど) ; フマール酸のジアルキルエステル類(例えばジブチルスマレートなど) 又はモノアルキルエステル類; アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等がある。その他にも、上記種々の繰り返し単位と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であればよい。

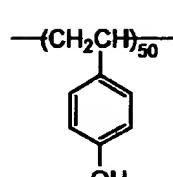
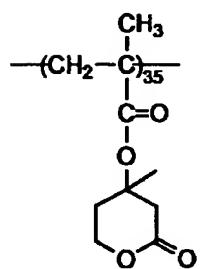
【0051】各繰り返し単位の含有モル比はレジストのドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにはレジストの一般的な必要要件である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。本発明に用いられる成分(c)、成分(d)及び成分(e)のポリマーの具体例には次のようなものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0052】

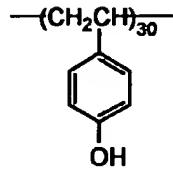
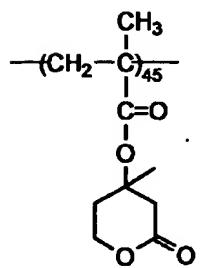
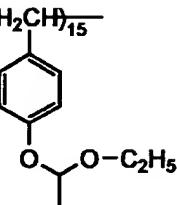
【化10】



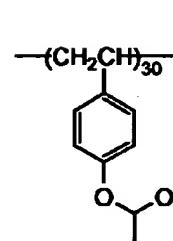
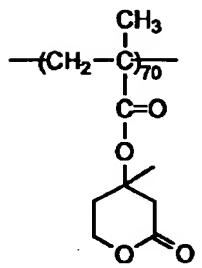
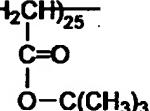
C-1



C-2



C-3



C-4

【0053】

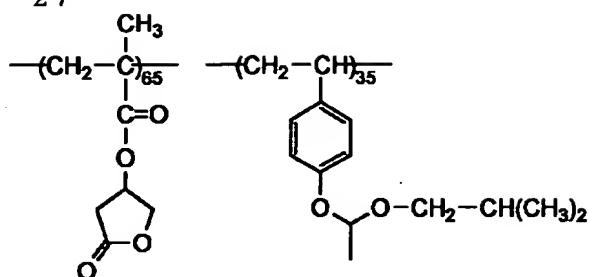
* * 【化11】

(15)

特開2000-221685

28

27



C - 5

C - 6

C-7

Chemical structures of the repeating units of the polyesters:

1. Poly(60-oxo-40-phenylene-4,4-dimethyl-1,3-dioxolane-2,5-dimethyl-1,3-pentane terephthalate):

$$\text{--}(\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{C}=\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}}\text{C})_{60}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{--CH}_2\text{--}(\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}_6\text{H}_4}{\text{C}}}\text{--CH}_2)_{40}\text{--}$$

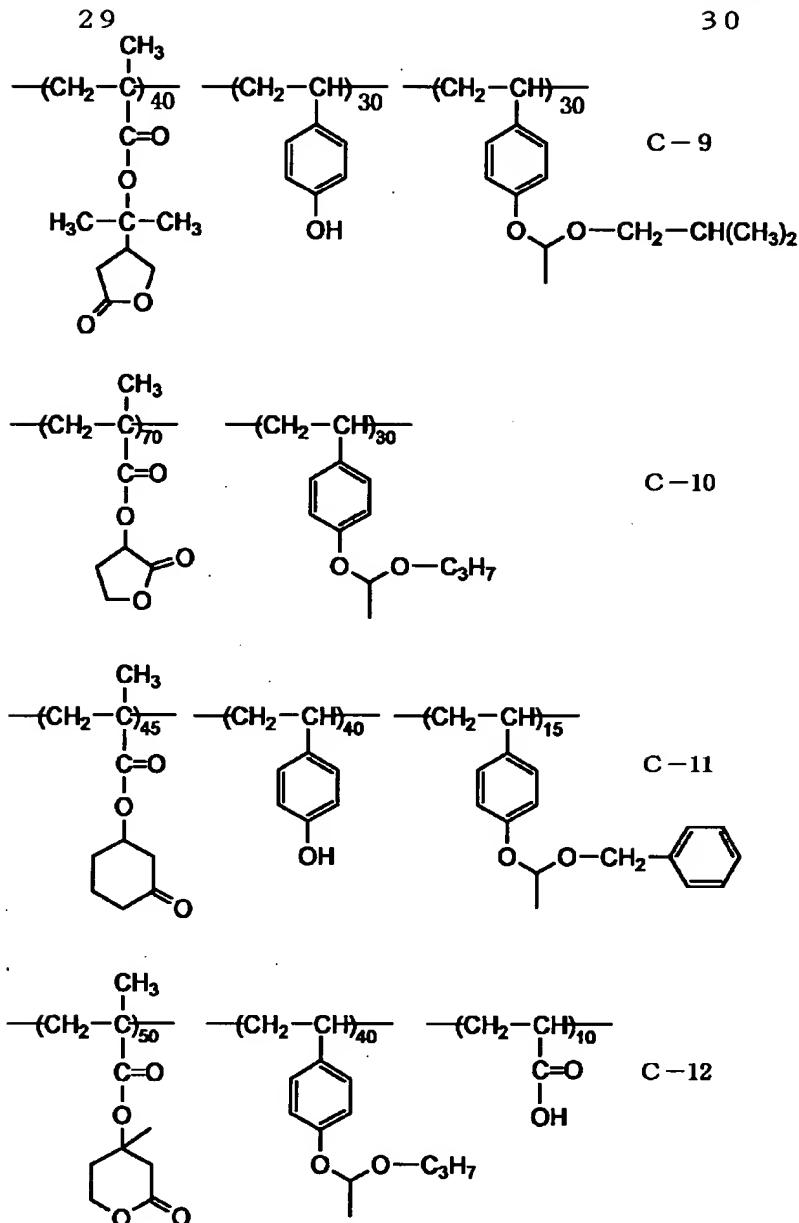
2. Poly(40-phenylene-60-oxo-4,4-dimethyl-1,3-dioxolane-2,5-dimethyl-1,3-pentane terephthalate):

$$\text{--}(\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{C}=\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}}\text{C})_{40}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{--CH}_2\text{--}(\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}_6\text{H}_4}{\text{C}}}\text{--CH}_2)_{60}\text{--}$$

C-8

〔0054〕

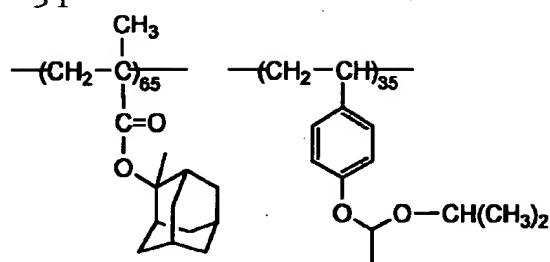
* * 【化12】



【0055】

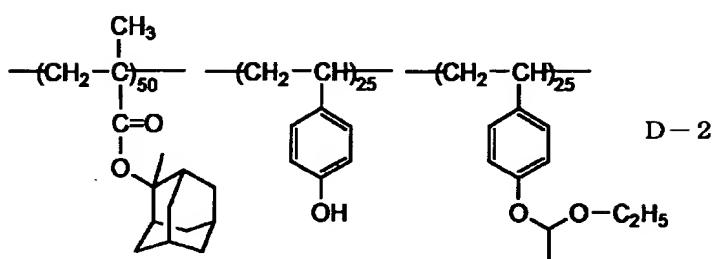
* * 【化13】

31

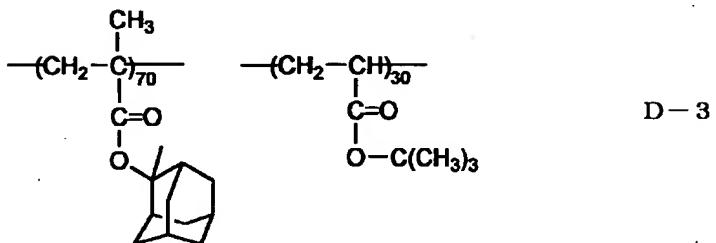


32

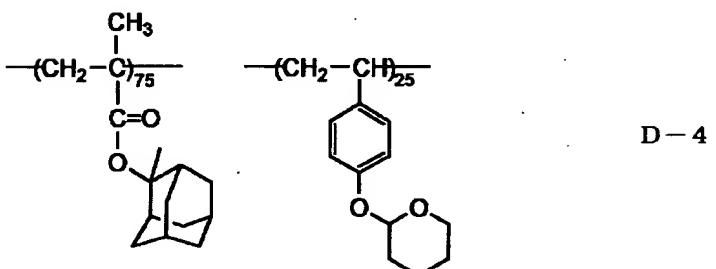
D-1



D-2



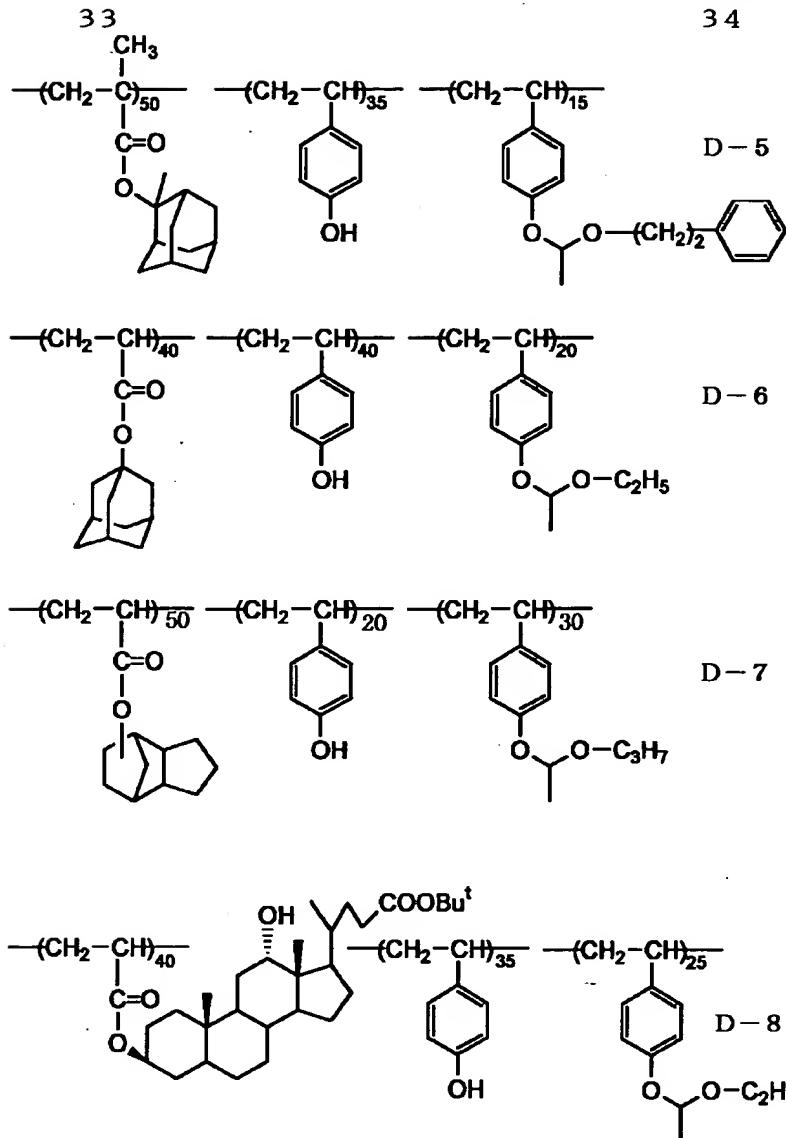
D-3



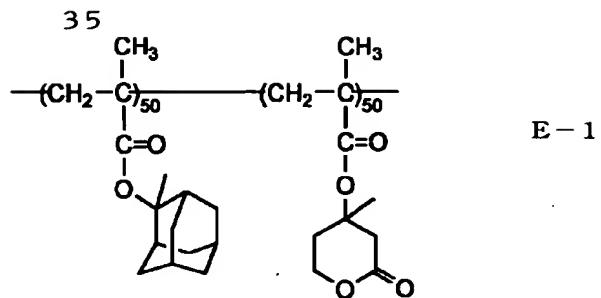
D-4

【0056】

* * 【化14】

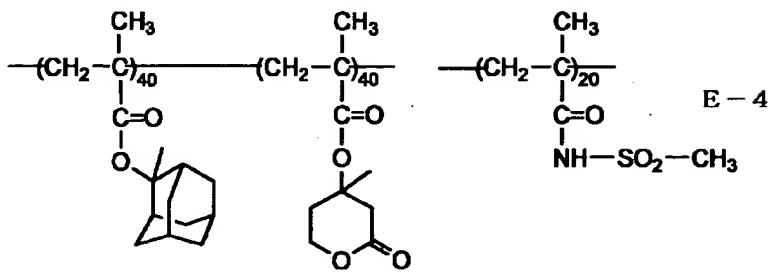
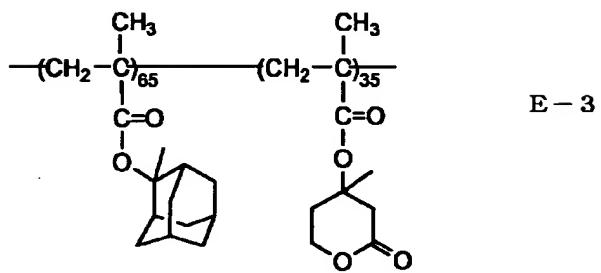
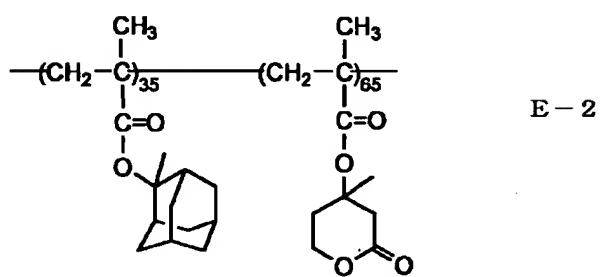


(19)



特開2000-221685

36



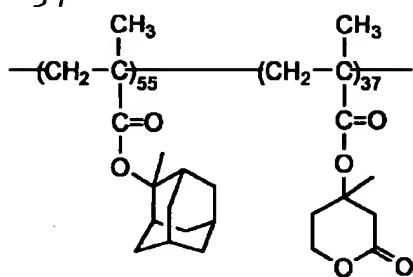
【0058】

* * 【化16】

(20)

特開2000-221685

37



38

E-5

The image shows two chemical structures. The left structure is a repeating unit of a polymer: $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_3)_{55}-$. It features a cyclohexene ring with a phenyl group and a methacrylate side chain. The right structure is a repeating unit of another polymer: $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_3)_{45}-$. It features a cyclohexene ring with a phenyl group and an acrylate side chain.

E-6

E-7

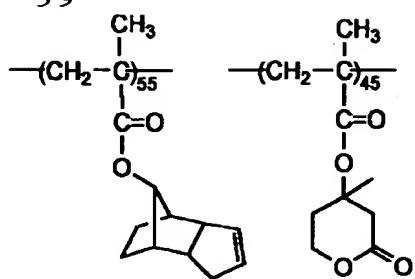
E - 8

[0059]

(21)

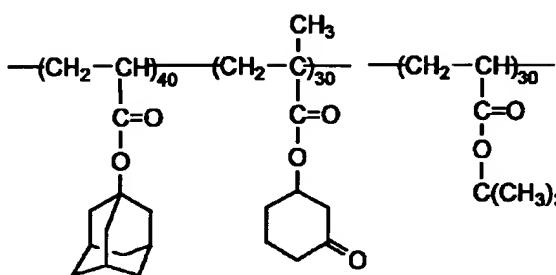
特開2000-221685

39



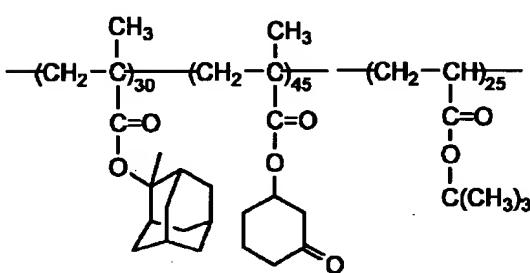
40

E-9



E-10

E-11



E-12

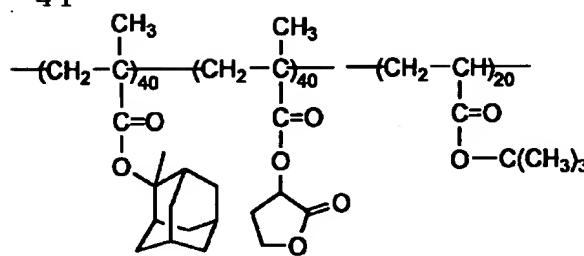
【0060】

* * 【化18】

(22)

特開2000-221685

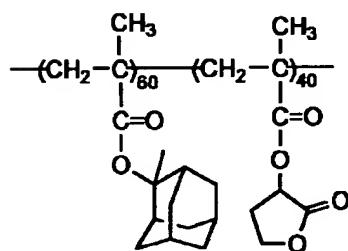
41



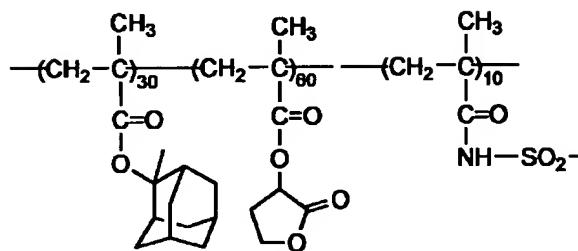
(22)

42

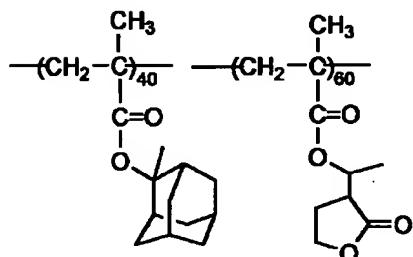
E-13



E-14



E-15



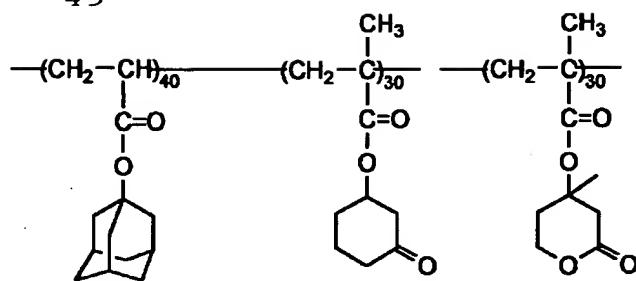
E-16

【0061】

* * 【化19】

(23)

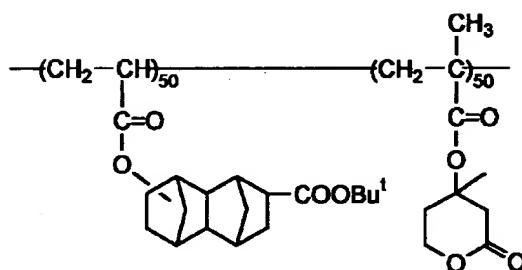
43



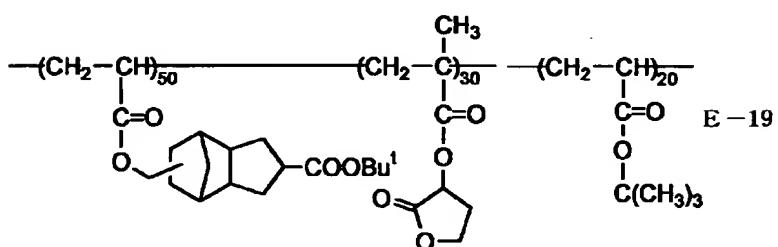
特開2000-221685

44

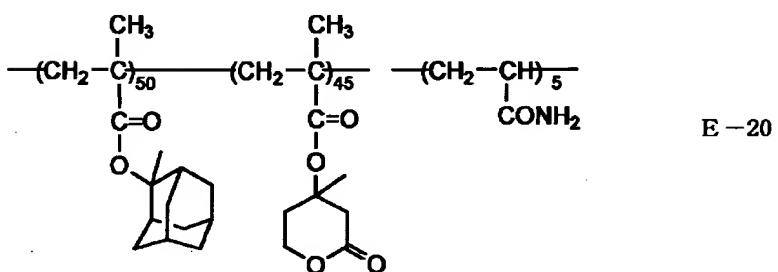
E-17



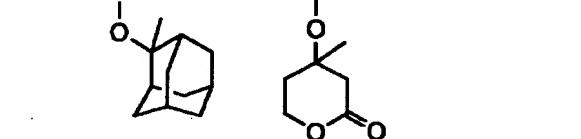
E-18



E-19



E-20

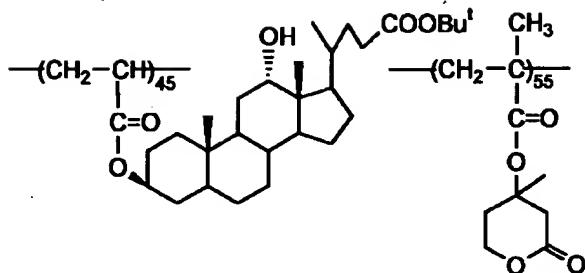


【0062】

* * 【化20】

(24)

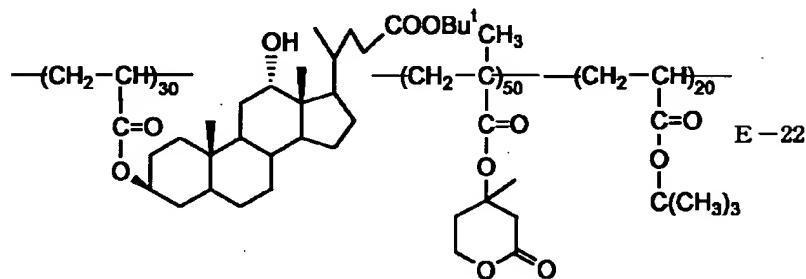
45



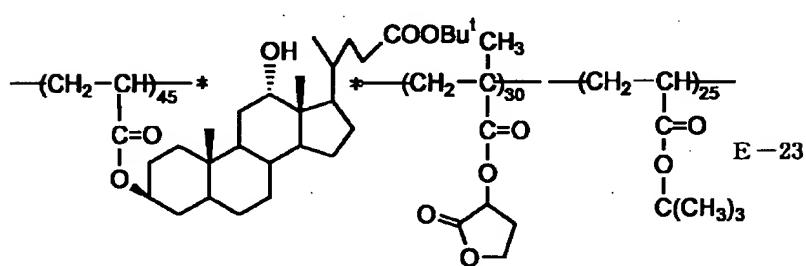
特開2000-221685

46

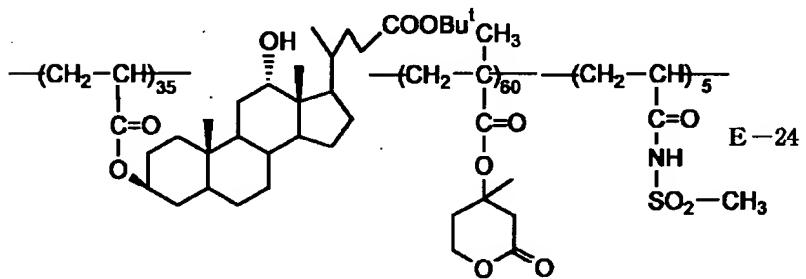
E-21



E-22



E-23



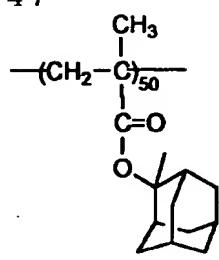
E-24

【0063】

* * 【化21】

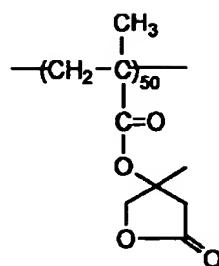
(25)

47

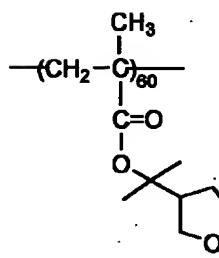
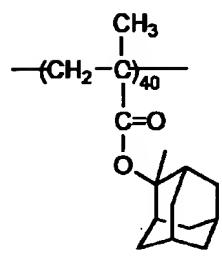


特開2000-221685

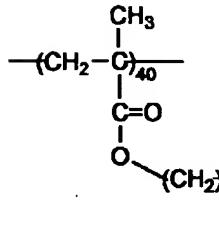
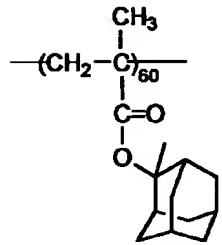
48



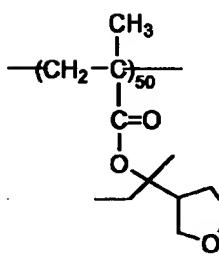
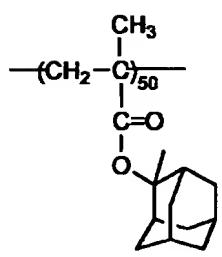
E-25



E-26



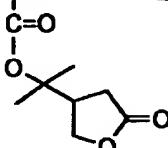
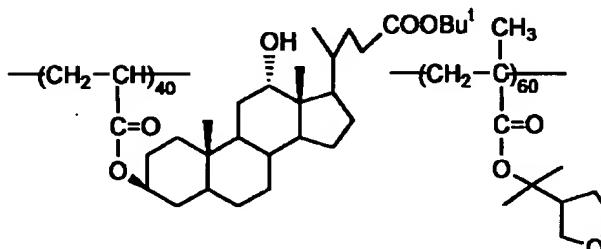
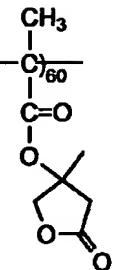
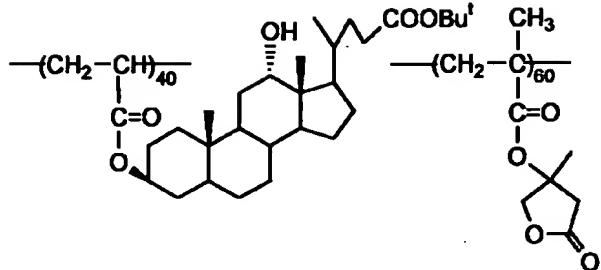
E-27



E-28

【0064】

* * 【化22】



【0065】成分(c)、(d)及び(e)の各酸分解性ポリマーの重量平均分子量は、特に制限はないが、成分(a)のポリマーとの相溶性、有機溶剤溶解性、本発明の目的の性能のバランス性等から1000～10万が好ましく、さらには3000～4万が好ましい。本発明に用いられる成分(a)の化合物の使用量は、本発明の組成物固形分中10重量%～90重量%が好ましく、さらには20重量%～70重量%が好ましい。

【0066】本発明に用いられる成分(c)、(d)及び(e)の各化合物の使用量は、本発明の組成物固形分中それぞれ10重量%～90重量%が好ましく、さらには30重量%～80重量%が好ましい。本発明の組成物において成分(c)、(d)及び(e)の各酸分解性ポリマーの使用量と、成分(a)のポリマーの使用量との使用比率(重量比)は、耐酸素プラズマドライエッティング性や解像力、感度、現像性、現像後パターンの矩形形状性等の点から、7.0/3.0～5/9.5が好ましく、さらには6.0/4.0～2.0/8.0が好ましい。

【0067】本発明に使用される成分(b)の化合物の使用量は、本発明の組成物固形分中0.01重量%～20重量%が好ましく、更には0.1重量%～10重量%が好ましい。本発明の成分(b)の化合物の使用量が少ない場合には感度が低くなり、また高い解像力が得られない。また、この使用比率が多過ぎる場合には、パターン露光後の時間経過に伴なうパターンの寸法変動が大きくなり、望ましくない。

【0068】本発明のポジ型感光性組成物は、基本的に既述の①成分(a)、②成分(b)及び③成分(c)～(e)の酸分解性ポリマーで構成されるが、更に皮膜性、耐熱性等を向上させるため、アルカリ可溶性樹脂を添加してもよい。このようなアルカリ可溶性樹脂としては、好ましくは、フェノール性水酸基、カルボン酸基、スルホン酸基、イミド基、スルホンアミド基、N-スルホンアミド基、N-スルホニルアミド基、N-スルホニルウレタン基、活性メチレン基等のpKa 1.1以下の酸性水素原子を有するポリマーである。好適なアルカリ可溶性ポリマーとしては、ノボラックフェノール樹脂、具体的にはフェノールホルムアルデヒド樹脂、o-クレゾール-ホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾール-ホルムアルデヒド樹脂、p-クレゾール-ホルムアルデヒド樹脂、キシレノール-ホルムアルデヒド樹脂、もしくはこれらの共縮合物等がある。

更に、特開昭50-125806号公報に記載されている様に、上記のようなフェノール樹脂と共に、t-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂の様な、炭素数3～8のアルキル基で置換されたフェノールもしくはクレゾールとホルムアルデヒドとの縮合物とを併用してもよい。また、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミドのようなフェノール性ヒドロキシ基含有モノマーを共重合成分とするポリマー、p-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシスチレン、m-イソプロペニルフェノール、p-イソプロペニルフェノール等の、単独もしくは共重合のポリマー、更にまたはこれらのポリマーを部分エーテル化、部分エステル化したポリマーも使用できる。

【0069】本発明の組成物には、必要に応じて特開平4-122938号公報、特開平2-275955号公報、同4-230754号公報等に記載の芳香族ポリヒドロキシ化合物を添加してもよい。本発明の組成物に、有機塩基性化合物を含有してもよい。

【0070】本発明の組成物に於ける成分(a)、(b)及び(c)～(e)のポリマーを溶解させる溶剤としては、メチルエチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のアルコールエーテル類、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル類のエーテル類、メチルセロソルブアセテート、

51

エチルセロソルブアセテート等のセロソルブエステル類、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチルなどの脂肪酸エステル類、1, 1, 2-トリクロロエチレン等のハログン化炭化水素類、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の高極性溶剤を例示することができる。これら溶剤は単独で、あるいは複数の溶剤を混合して使用することもできる。

【0071】本発明のポジ型フォトレジスト用組成物には、必要に応じ染料、可塑剤、接着助剤及び界面活性剤等を配合することができる。その具体例を挙げてならば、メチルバイオレット、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン等の染料、ステアリン酸、アセタール樹脂、フェノキシ樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂等の可塑剤、ヘキサメチルジシラザン、クロロメチルシラン等の接着助剤及びノニルフェノキシポリ(エチレンオキシ)エタノール、オクチルフェノキシポリ(エチレンオキシ)エタノール等の界面活性剤がある。

【0072】特に染料に於いては、分子内に芳香族水酸基、カルボン酸基などのアルカリ可溶基を含む染料、例えればクルクミン等が特に有利に使用される。

【0073】上記ポジ型フォトレジスト組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板(例:シリコン/二酸化シリコン被覆)、ガラス、セラミックス、金属等の基板上にスピナー、コーテー等の適当な塗布方法により0.5~3μmの厚みに塗布後、所定のマスクを通して露光し、現像することにより良好なレジストを得ることができる。塗布性を改良する目的で弗素置換基やシリコン含有基等を有する界面活性剤を添加して、表面張力を低下させることも好ましい。

【0074】本発明のポジ型フォトレジスト用組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-ブロピルアミン等の单一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第4級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にアルコール類、界面活性剤、芳香族水酸基含有化合物などを適当量添加して使用することもできる。中では、特にテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを用いることが最も好ましい。

【0075】本発明による感光性組成物を2層レジストの上層レジストとして使用する場合、上層レジストパターンを保護マスクとして下層の有機高分子膜の酸素プラズマによるエッチングが行なわれるが、この上層レジ

10

20

30

40

50

52

トは酸素プラズマに対する十分な耐性を有する。本発明の感光性組成物の酸素プラズマ耐性は上層レジストのシリコン含有量や、エッチング装置、及びエッチング条件にも依存するが、エッティング選択比(下層と上層レジストとのエッティング速度比)は10~100と充分大きく取ることができる。

【0076】また、この発明の感光性組成物によるパターン形成方法においては、まず、被加工基板上に有機高分子膜を形成する。この有機高分子膜は各種公知のフォトレジストでよく、たとえば、フジフィルムオーリン社製FHシリーズ、FH iシリーズ或いはオーリン社製O i Rシリーズ、住友化学社製PFIシリーズの各シリーズを例示することができる。この有機高分子膜の形成は、これらを適当な溶剤に溶解させ、得られる溶液をスピンドルコート法、スプレイ法等により塗布することにより行なわれる。次いで、上記有機高分子膜の第1層上に、本発明の感光性組成物の膜を形成する。これは第1層と同様にレジスト材料を適当な溶剤に溶解させ、得られる溶液をスピンドルコート法、スプレイ法等により塗布することにより行なわれる。

【0077】得られた2層レジストは次にパターン形成工程に付されるが、その第1段階として、まず第2層、すなわち上層のレジスト組成物の膜にパターン形成処理を行なう。必要に応じてマスク合わせを行ない、このマスクを通して高エネルギー線を照射することにより、照射部分のレジスト組成物をアルカリ水溶液に可溶とし、アルカリ水溶液で現像してパターンを形成する。

【0078】次いで、第2段階として有機高分子膜のエッチングを行なうが、この操作は上記のレジスト組成物の膜のパターンをマスクとして酸素プラズマエッチングにより実施し、アスペクト比の高い微細なパターンを形成する。この酸素プラズマエッチングによる有機高分子膜のエッチングは、従来のフォトエッチング操作による基板のエッチング加工の終了後に行なわれるレジスト膜の剥離の際に利用されるプラズマアッティングとまったく同一の技術である。この操作は、例えは円筒形プラズマエッチング装置、平行平板形プラズマエッチング装置により、反応性ガス、すなわちエッティングガスとして酸素を使用して実施することができる。

【0079】さらに、このレジストパターンをマスクとして基板の加工が行なわれるが、加工法としてはスパッタエッティング、ガスアラズマエッティング、イオンビームエッティングなどのドライエッティング法を利用することができる。本発明の感光性組成物による膜を含む2層膜レジスト法によるエッティング処理は、レジスト膜の剥離操作によって完了する。このレジスト膜の剥離は、単に第1層の有機高分子材料の溶解処理によって実施することができる。この有機高分子材料は任意のフォトレジストであり、かつ上記フォトエッティング操作においてなんら変質(硬化等)されていないので、各公知のフォトレジ

スト自体の有機溶媒を使用することができる。あるいは、プラズマアッキング等の処理により、溶媒を使用することなく剥離することも可能である。

【0080】

【実施例】以下に本発明をその実施例をもって説明するが、無論本発明の態様はこれらの実施例にのみ限定されるべきものではない。

(製造例-1) 成分(a)ポリマー(シリセスキオキサンポリマー)の合成

かき混ぜ機、温度計、滴下ロートをつけた300m1のフラスコに、無水塩化アルミニウム15g、塩化アセチル50m1を探り、攪拌した。つぎに分子量4200のポリフェニルシリセスキオキサン5gを塩化アセチル50m1に溶かした溶液を徐々に滴下した。温度を25℃に保ち反応を進めた。反応の進行とともに塩化水素が発生した。3時間反応後、冷却して内容物を250gの氷水中に注いだ。よくかき混ぜて塩化アルミニウムを分解し、50gのエチルエーテルを加え、沈澱物を溶解した。水層を除去した後、100gの水を加えエーテル層とよく浸透させた。水層を除去した後、エーテルを蒸発させ、最後に真空乾燥機で乾燥した。得られたポリマーの分子量は4500であり、元素分析法によりシリコン元素が23.2%含まれていることが分かった。

【0081】(製造例-2) 成分(a)ポリマー(シリセスキオキサンポリマー)の合成

(実施例1)

製造例-1により得られたシリセスキオキサンポリマー 1gと、

ポリマー具体例E-1のポリマー 1g、

トリフェニルスルホニウム-2, 4, 6-トリイソプロピルフェニルスルホネー

ト 0.04g、並びに

トリフェニルイミダゾール 0.005gを

18gのメトキシプロピルアセテートに溶解し、得られた溶液を0.1μm口径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、シリコン含有感光性組成物を得た。

シリコンウエハにFH-i-028Dレジスト(富士ファルムオーリン社製i線用レジスト)をキャノン製コータ-CDS-650を用い塗布し、90℃、90秒ベークして膜厚0.85μmの均一膜を得た。これを更に200℃、3分加熱したところ膜厚は0.70μmとなつた。この上に上記で調製したシリコン含有感光性組成物を塗布、110℃、60秒ベークして0.20μmの膜厚の塗布膜を得た。

【0084】こうして得られたウエハをキャノン製KrFエキシマレーザーステッパーFPA-3000EX4に解像力マスクを装填して露光量と焦点を変化させながら露光した。その後クリーンルーム内で120℃、90秒加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド現像液(2.38%)で60秒間現像し、蒸留水でリシス、乾燥してパターン(上層のパターン)を得た。走査型電子顕微鏡で観察した。さらにアルバック製平行平板型リアクティブイオンエッティング装置を用い、上記上※50

10

20

*

*分子量3800のポリフェニルメチルシリセスキオキサン5gを用いた他は製造例-1と同様にし、本発明の成分(a)に対応するポリマーを合成した。得られたポリマーの分子量は3900であり、元素分析法によるシリコン元素は25.2%であった。

【0082】(製造例3)成分(e)ポリマーの合成
・ポリマー例E-1の合成

2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート及びメバロニックメタクリレートを50/50の割合で仕込み、N,N-ジメチルアセトアミド/テトラヒドロフラン=5/5の混合溶媒に溶解し、固体分濃度20%の溶液100m1を調製した。この溶液に和光純薬製V-65を3モル%およびメルカプトエタノール6モル%を加え、窒素雰囲気下、3時間かけて60℃に加熱したテトラヒドロフラン10m1に滴下した。滴下終了後、反応液を6時間加熱攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、メタノール3Lに晶析し、析出した白色粉体を回収した。ポリマー例E-1において、C¹³NMRから求めたポリマー組成比は50/50であった。またゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は、7800であった。その他のポリマーについても同様の方法で合成した。

【0083】

※層のレジストパターンを有するウエハをエッティング(ドライ現像)し、下層にパターン形成した。エッティングガスは酸素、圧力は20ミリトール、印加パワー100mW/cm²エッティング時間は15分間とした。結果は走査型電子顕微鏡で評価した。

【0085】以下の方法により、感度、解像力、焦点深度、寸法変動等を評価した。

感度: マスクの0.18μmのライン/スペースが、上層のパターンで再現される時の露光量で評価した。

解像力: 上記マスクの0.18μmのライン/スペースが再現される時の露光量の時、下層においてライン/スペースが分離解像する最小寸法で評価した。

焦点深度は、露光時に段階的に焦点を外した露光を行い、下層において0.18μmのラインが解像できる焦点の変動幅を評価した。パターンの寸法変動(シフト)は、露光、ウェット現像して形成された上層レジストの着目パターンの寸法と、これをさらにドライ現像して下

40

層にパターン形成した後の寸法との寸法差を示す。
 【0086】結果としては、感度は 22 mJ/cm^2 で、 $0.14\mu\text{m}$ （解像力）のライン／スペースが解像していた。また、 $0.18\mu\text{m}$ ラインの膜減りは1.5%と、非常に小さく、ラインの断面形状は矩形に近い台形であった。 $0.18\mu\text{m}$ 幅の垂直なパターンが、膜厚 $0.8\mu\text{m}$ で焦点深度 $1.2\mu\text{m}$ の幅で形成された。また、 $0.18\mu\text{m}$ の寸法シフトは、 $0.005\mu\text{m}$ と非常にわずかだった。

【0087】（実施例2）実施例1におけるシルセスキオキサンポリマー1gの代りに製造例2で得られたシルセスキオキサンポリマー1gを用い、ポリマー具体例E-1の代りにE-26（重量平均分子量：6800）を用いた。これら以外は実施例1と同様にし、感光性組成物を調製した。次いで実施例1と同様にして露光現像

10

し、評価した。感度 36 mJ/cm^2 で $0.13\mu\text{m}$ のライン／スペースが解像した。また $0.18\mu\text{m}$ ラインの膜減りは2.5%と極めて小さく、断面形状は矩形に近い台形であった。実施例1と同様にしてエッティングした後は $0.18\mu\text{m}$ の焦点深度は $1.0\mu\text{m}$ 、寸法シフトは $0.007\mu\text{m}$ と極めてわずかであった。

【0088】（実施例3～20及び比較例1、2）実施例1の成分（b）及び成分（e）に替えて表-1に記載の成分（b）及び成分（c）～（e）を用い、実施例1と同様にしてそれぞれの感光性組成物を調製し、実施例1と同様にして露光現像し、またエッティング処理し、それを走査型電子顕微鏡で観察し、評価を上記と同様に行った。その結果を表-2に示す。

【0089】

【表1】

57
表-1

実施例	成分(b)	成分(c)~(e) (重量平均分子量)
3	トリフェニルスルホニウム-2,4,6-トリイソブロビルフェニルスルホネート	E-5(8300)
4	トリフェニルスルホニウム-2,4,6-トリイソブロビルフェニルスルホネート	E-6(5700)
5	トリフェニルスルホニウム-2,4,6-トリイソブロビルフェニルスルホネート	E-25(11000)
6	トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート	E-5(8300)
7	トリフェニルスルホニウムペンタフルオロフェニルスルホネート	E-13(4800)
8	トリフェニルスルホニウム-p-ドデシルフェニルスルホネート	E-16(9700)
9	トリフェニルスルホニウム-p-ドデシルフェニルスルホネート	E-2(7500)
10	トリフェニルスルホニウム-p-ドデシルフェニルスルホネート	E-14(6200)
11	トリフェニルスルホニウム-p-ドデシルフェニルスルホネート	E-19(9200)
12	トリフェニルスルホニウム-p-ドデシルフェニルスルホネート	E-4(8000)
13	トリフェニルスルホニウム-p-ドデシルフェニルスルホネート	C-2(9100)
14	トリフェニルスルホニウム-p-ドデシルフェニルスルホネート	C-4(12000)
15	ビス(t-アミルフェニル)ヨードニウム-p-トルエンスルホネート	C-8(6900)
16	ビス(t-アミルフェニル)ヨードニウム-p-トルエンスルホネート	C-9(10200)
17	ビス(t-アミルフェニル)ヨードニウム-p-トルエンスルホネート	D-2(5900)
18	ビス(t-アミルフェニル)ヨードニウム-p-トルエンスルホネート	D-5(7300)
19	ビス(t-アミルフェニル)ヨードニウム-p-トルエンスルホネート	D-6(8800)
20	ビス(t-アミルフェニル)ヨードニウム-p-トルエンスルホネート	D-7(9500)

【0090】

* * 【表2】

表-1つづき

比較実施例	成分(b)	ポリマー (重量平均分子量)
1	トリフェニルスルホニウム-2,4,6-トリイソブロビルフェニルスルホネート	比較用ポリマー1 (7900)
2	トリフェニルスルホニウム-2,4,6-トリイソブロビルフェニルスルホネート	比較用ポリマー2 (10000)

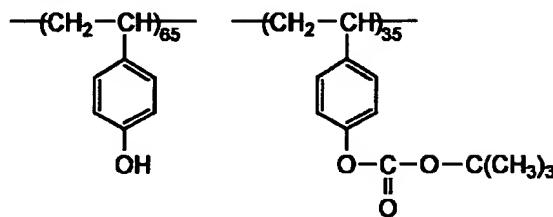
【0091】

※50※【化23】

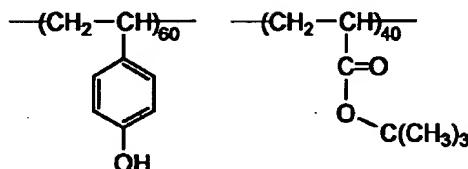
59

60

比較用ポリマー1



比較用ポリマー2



【0092】

* * 【表3】

表-3

実施例	解像力 μm	感度 mJ/cm^2	0.18 μm ラ イン膜減り (%)	エッティング後寸法 シフト (0.18 μm ライン) (μm)	エッティング後 0.18 μm ライン の焦点深度 (μm)
3	0.15	17	2	0.008	1.05
4	0.145	25	3.5	0.007	0.90
5	0.155	28	3	0.009	0.90
6	0.14	14	4.5	0.007	1.05
7	0.15	18	3.5	0.010	0.90
8	0.135	26	5.5	0.008	1.0
9	0.135	30	2	0.007	1.05
10	0.145	32	2	0.010	1.2
11	0.15	35	2.5	0.007	0.90
12	0.155	27	4	0.008	1.05
13	0.15	29	2	0.009	0.90
14	0.15	33	2	0.007	1.1
15	0.135	27	3	0.008	1.05
16	0.135	25	5	0.009	0.90
17	0.16	30	4	0.008	1.05
18	0.155	26	3	0.008	0.90
19	0.15	32	2.5	0.008	1.1
20	0.15	30	2.5	0.010	1.1
比較例					
1	0.175	45	8	0.015	0.55
2	0.18	22	16	0.045	0.60

【0093】

【発明の効果】本発明により、特に半導体デバイスの製造において、高感度かつ高い解像力を有する感光性組成物を提供でき、詳しくはDeep-UV領域での光吸収率50

※吸が小さく、短波長光源に対応しうる感光性組成物を提供できる。さらに、特に0.2 μm 以下の微細パターンにおける現像処理後の膜減りが少なく、矩形形状を与え感光性組成物を提供できる。さらに酸素プラズマ工程

(32)

61

での下層へのパターンの転写の際に寸法シフト（寸法変動）が少なく、寸法再現性に優れた感光性組成物が得ら

特開2000-221685

62

れる。従って、超微細な回路を有する半導体基板の量産製造用に最も好適に用いられるものである。

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the positive-type silicone content photosensitivity constituent for micro processing which is used in more detail in case the circuit board etc. is manufactured by semiconductor manufacturing processes, such as IC, and which offered high resolution and high sensitivity, a rectangle cross-section configuration, or large process admissibility especially about the positive-type silicone content photosensitivity constituent for exposure by radiant rays, such as ultraviolet rays, far ultraviolet rays, an X-ray, an electron ray, a molecular beam, a gamma ray, and a synchrotron radiation line. The positive-type silicone content photosensitivity constituent of this invention can be used at the following processes. for example, a substrates top, such as a semiconductor wafer or glass, ceramics, and a metal, -- or the acid-resisting layer and the organic film were installed upwards on them, and it is applied to the thickness of 0.01-3 micrometers by the spin applying method or the roller-coating method Then, it heats and dries, and through an exposure mask, a circuit pattern etc. is printed by activity beam-of-light irradiation etc., is developed, and a positive picture is acquired. Furthermore, the shape of a pattern is processible into a substrate by *****ing considering this positive picture as a mask. There are manufacture of the circuit boards, such as semiconductor manufacturing processes, such as IC, liquid crystal, and a thermal head, other photofabrication processes, etc. in a typical applicable field.

[0002]

[Description of the Prior Art] With high integration of LSI, by the conventional monolayer resist, the resolution limit becomes clear and the way thickness forms a thick and detailed high configuration ratio pattern is proposed not a monolayer but by multilayering in the resist. That is, after forming the thick film of an organic macromolecule in the 1st layer and forming the resist material layer of a thin film in the 2nd layer on it, into the 2nd resist material, a high-energy line is irradiated and is developed. It is going to obtain the high pattern of rectangle shapeability by etching the 1st organic macromolecule the different direction by oxygen plasma etching (O2RIE) by using as a mask the pattern obtained by that cause (refer to Lynn, and volume [24th] the solid-state technology 73rd page (1981)).

[0003] In this case, it is proposed that silicon content polymer is used for the 2nd resist material layer since O2RIE resistance must be high. For example, the pan Perlon has reported silanizing polyolefine SURUFIN (refer to collection [of American chemical saucer IATI Chicago meeting drafts] 325 pages (1985)). Moreover, POUTEN and others has reported the polytrimethyl silyl butenyl sulfone (saucer IATI OBU photograph OBUCHIKARU in refer to stole minced meat SHON engineering abstract 631 -01 14 pages (1986)). However, such resist material had low silicon content, and since silicon was introduced into the side chain, its resistance over oxygen plasma was not enough, and they did not become a mask when *****ing the organic macromolecule of the 1st layer. Moreover, for the pattern formation of a high definition, the non-swelling type resist in which alkali development is possible was required.

[0004] It had this oxygen plasma resistance, and many attempts were made aiming at the resist development with alkali development aptitude, and the part has been used by the object for g line exposure (exposure wavelength of 436nm) etc. For example, each official report of JP,1-283555,A, JP,4-36754,A, JP,4-130324,A, and JP,2-29652,A etc. is mentioned. However, since these had the large optical absorption to exposure light to the detailed pattern formation 0.3 micrometers or less which use KrF excimer laser light etc., there was a problem that a rectangle configuration could not be acquired with high resolution in it.

[0005] In order to reduce the optical absorption to this exposure light, many attempts which it is going to solve using a small amount of photo-oxide generating agent and the compound which an alkali insoluble machine decomposes with the generated acid, and serves as alkali fusibility have also been made. for example, JP,63-218948,A -- said -- 63-241542 and JP,4-245248,A -- said -- 6-184311 etc. is mentioned

[0006] However, the film decrease after developing negatives, since it is exposed, although [a part of] it will be called an unexposed portion by the diffraction phenomena of light, if such an attempt is also applied to the latest detailed pattern formation 0.2 micrometers or less is large, and a rectangle configuration was not acquired. Moreover, in some things, since the silicon content in a resist was low, on the occasion of the pattern imprint to the lower layer in the following oxygen plasma process, the pattern shift became large, the size of a mask was reproduced and there was a problem of being difficult.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention solves the above-mentioned trouble and aims at offering the photosensitive constituent which is high sensitivity and has high resolution especially in manufacture of a semiconductor device. The optical absorption in a Deep-UV field is small, and aims detailed at offering the photosensitive constituent which can be

equivalent to the short wavelength light source. Furthermore, there is little film decrease after the development especially in a detailed pattern 0.2 micrometers or less, and it aims at offering the photosensitive constituent which gives a rectangle configuration. Furthermore, there are few pattern shifts (size change) in the case of the imprint of the pattern to the lower layer in an oxygen plasma process, and it aims at offering the photosensitive constituent excellent in size repeatability.

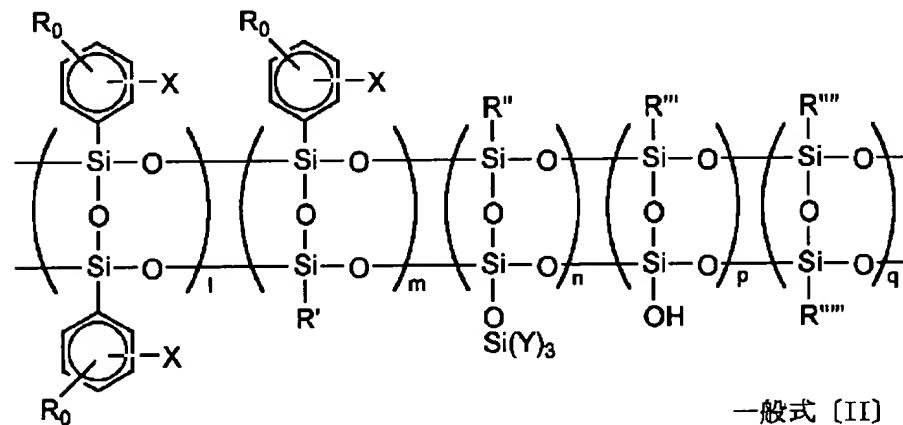
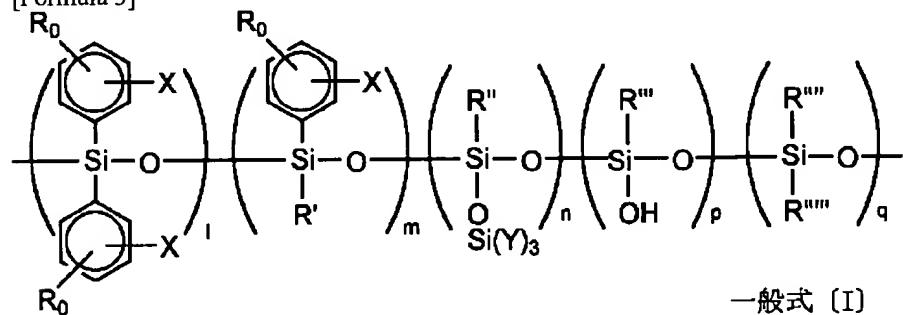
[0008]

[Means for Solving the Problem] this invention person etc. came to complete this invention, as a result of inquiring wholeheartedly with careful attention to many above-mentioned properties. That is, the purpose of this invention can be attained with the following composition.

(1) The polymer which it has the repeat unit expressed with the (a) following general formula [I] and/or [II], and is fusibility in water at insolubility and alkali, (b) The compound which generates an acid by irradiation of an activity beam of light or radiation, (c) Positive-type silicone content photosensitivity constituent characterized by containing the repeat unit containing the basis expressed with a side chain by the following general formula [III], the general formula (IV), or the general formula (V), and containing polymer with the property in which the solubility in the inside of an alkali developer increases by operation of an acid.

[0009]

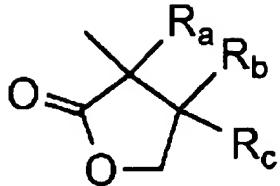
[Formula 3]



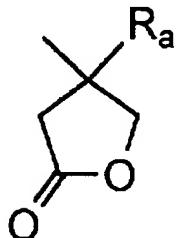
[0010] X is a basis chosen from the group which consists of -C(=O)-R group, -CH(OH)-R group, and a carboxyl group among [a general formula [I] and [II]], and even if two or more X in a formula is the same, it may differ. R shows the hydrocarbon group which may have the hydrogen atom or the substituent here. R -- 'R' -- even when "" is the same, it is the basis chosen from the group which may differ and may have the hydroxyl group or the substituent, and which consists of an alkyl group, a cycloalkyl group, an alkoxy group, an ARUKENIRU group, an aralkyl group, and a phenyl group Y is an alkyl group, an alkoxy group, or a siloxyl group. R0 expresses the basis chosen from the group which consists of the aliphatic hydrocarbon group and aromatic-hydrocarbon group which may have the hydrogen atom, the halogen atom, and the substituent. In l, m, n, and q, 0 or a positive integer, and p show a positive integer respectively.

[0011]

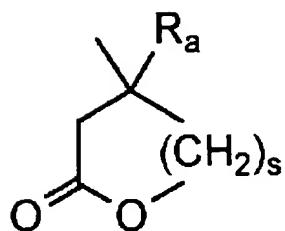
[Formula 4]



一般式 [III]



一般式 [IV]



一般式 [V]

[0012] General formula [Ra, Rb, and Rc express independently the hydrocarbon group which may have the hydrogen atom and the substituent among III]- (V), respectively. s expresses two or more integers.

[0013] (2) The positive-type silicone content photosensitivity constituent characterized by to have the repeat unit expressed with the above-mentioned general formula [I], and/or [II], to contain at water the repeat unit which includes polycyclic formula structure in (a) (d) side chain with the polymer which is fusibility at insolubility and alkali, and the compound which generates an acid by irradiation of (b) activity beam of light or radiation, and to contain polymer with the property in which to the solubility in the inside of an alkali developer increases by operation of an acid

[0014] (3) (a) Polymer which it has the repeat unit expressed with the above-mentioned general formula [I] and/or [II], and is fusibility in water at insolubility and alkali, (b) The compound which generates an acid by irradiation of an activity beam of light or radiation, (e) The repeat unit containing the basis expressed with a side chain by the above-mentioned general formula [III], the general formula (IV), or the general formula (V), And the positive-type silicone content photosensitivity constituent characterized by containing the repeat unit which includes polycyclic formula structure in a side chain, and containing polymer with the property in which the solubility in the inside of an alkali developer increases by operation of an acid.

[0015]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, although the form of implementation of invention is clarified, this invention is not limited to this. The positive-type silicone content photosensitivity constituent of this invention contains at least the polymer of a component (a), the compound of a component (b), and a kind of polymer of component (c) - (e). The polymer of a component (a) can refer to a synthesis method given in JP,1-283555,A, JP,63-241542,A, or JP,4-36754,A, and can compound it appropriately in this contractor. In order to attain the purpose of this invention to altitude more, it is desirable that the silicone content of the (a) component is high, it is specifically desirable to contain three to 50% of the weight among the polymer of the (a) component, and it is 5 - 35 % of the weight more preferably. The polymer which has the repeat unit expressed with a general formula [II] in the (a) component as main structure at this point is more more desirable.

[0016] A methyl group, an ethyl group, a butyl, etc. are mentioned as a hydrocarbon group of R. The acetyl group of X is desirable. R'-R "" As a ** alkyl group, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl, a chloro methyl group, a bromomethyl machine, etc. are mentioned. as a cycloalkyl machine A cyclopentylic group, a cyclohexyl machine, a norbornyl machine, an adamantyl machine, p-isopropyl cyclohexyl machine, etc. are mentioned. as an ARUKENIRU machine An allyl group, an isopropenyl machine, a butenyl group, etc. are mentioned, as an aralkyl machine, a benzyl, a phenethyl machine, a naphthyl ethyl group, etc. are mentioned, and a methoxy machine, an ethoxy basis, a propoxy group, etc. are mentioned as an alkoxy group. R -- 'R' -- as "", a methyl group, a cyclohexyl machine, a methoxy machine, and an ethoxy basis are desirable

[0017] As an alkyl group of Y, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a chloro methyl group, etc. are mentioned, as an alkoxy group, a methoxy machine, an ethoxy basis, a propoxy group, etc. are mentioned, and a trimethyl siloxyl machine, a TORIETOKISHI siloxyl machine, etc. are mentioned as a siloxyl machine. A methyl group, the methoxy machine of Y, etc. are desirable. As an aliphatic hydrocarbon machine of R₀, an alkyl group, an alkoxy group, an ARUKENIRU machine, an alkoxy carbonyl group, an acyloxy machine, an acyl group, etc. are mentioned, and a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl machine, a butyl, an octyl machine, etc. are mentioned as an alkyl group. As an alkoxy group of an alkoxy group or an alkoxy carbonyl group, a methoxy machine, an ethoxy basis, a propoxy group, an isopropoxy group, etc. are mentioned. As an acyl group, a HORUMIRU machine, an acetyl group, an ethyl carbonyl group, a propylcarbonyl machine, etc. are mentioned. As an ARUKENIRU machine, an allyl group, an isopropenyl machine, a butenyl group, etc. are mentioned. As an acyloxy machine, a formyloxy machine, an acetoxy machine, a propionyloxy machine, a methacryloyloxy machine, an acryloyloxy machine, a KUROTO noil oxy-basis, etc. are mentioned. A phenyl group, a benzyl, a phenethyl machine, etc. are mentioned as an aromatic-hydrocarbon machine. R₀ has the alkyl group of a hydrogen atom or 1-6 carbon numbers, an alkoxy group, or a desirable acyl group. They are a hydrogen atom or the alkyl group of 1-6 carbon numbers more preferably.

[0018] The hydrocarbon group of R, R'-R¹ A ** alkyl group, a cycloalkyl machine, an ARUKENIRU machine, an aralkyl machine, and a phenyl group Furthermore, you may have the substituent. as a substituent in that case For example, halogen atoms, such as Cl, Br, and F, -CN basis, -OH basis, The alkyl group of 1-4 carbon numbers, the cycloalkyl machine of 3-8 carbon numbers, the alkoxy group of 1-4 carbon numbers, the acyl group of 1-4 carbon numbers, the acylamino machine, a furil machine, a furfuryl machine, a pyranyl machine, an aralkyl machine, an aryloxy alkyl group, a silyl machine, etc. are mentioned. A benzyl and a phenethyl can be illustrated as an aralkyl machine. Phenoxy ethyl can be illustrated as an aryloxy alkyl group. Trimethylsilyl and trimethoxysilyl can be illustrated as silyl. If composite ease is taken into consideration also in these, a halogen atom, -CN basis, an alkoxy group, an alkyl group, a silyl machine, etc. are desirable.

[0019] About l, m, n, p, and q, the following conditions are desirable. l/l+m+n+p+q=0.05-0.95 and m/l+m+n+p+q= -- zero to 0.95, n/l+m+n+p+q=0-0.95, and p/l+m+n+p+q= -- 0.02 to 0.5, and q/l+m+n+p+q=0-0.95 -- more preferably

l/l+m+n+p+q=0.2-0.9, m/l+m+n+p+q=0-0.7, n/l+m+n+p+q=0-0.5 and p/l+m+n+p+q= -- 0.05 to 0.3, and q/l+m+n+p+q=0-0.7 -- it comes out

[0020] Although especially a limit does not have the weight average molecular weight of the polymer of a component (a), from points, such as compatibility with component (c) polymer, and solubility to an organic solvent, 400-50,000 are desirable, and also the range of 800-10,000, especially 1000-8000 is desirable.

[0021] The component (b) used by this invention is a compound which decomposes by irradiation of an activity beam of light or radiation, and generates an acid. The compounds which generate an acid by the well-known light currently used for the optical initiator of optical cationic polymerization, the optical initiator of an optical radical polymerization, the optical decolorizing agent of coloring matter, the optical alterant, or the micro resist, and those mixture can be used choosing them suitably.

[0022] For example, S.I.Schlesinger, Photogr.Sci.Eng., 18, 387 (1974), Diazonium salt given in T.S.Bal et al, Polymer, 21, 423 (1980), etc., U.S. Pat. No. 4,069,055, said 4,069,056 numbers, and this Re No. 27,992, An ammonium salt given in JP,3-140140,A etc., D.C.Necker et al, Macromolecules, 17, 2468 (1984), C.S.Wen et al, Teh, Proc.Conf.Rad.Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988), Phosphonium salt given in U.S. Pat. No. 4,069,055, said 4,069,056 numbers, etc., J.V.Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977), Chem & Eng News, Nov.28, p31 (1988), The Europe patent No. 104,143, U.S. Pat. No. 339,049, 410,201, An iodonium salt given in JP,2-150,848,A, JP,2-296,514,A, etc., J.V.Crivello et al, Polymer J.17, 73 (1985), J.V.Crivello et al.J.Org.Chem., 43, 3055 (1978), W.R.Watt et al, J.Polymer Sci., Polymer Chem.Ed., 22, 1789 (1984), J.V.Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279 (1985), J.V.Crivello et al, Macromolecules, 14 (5), 1141 (1981), J.V.Crivello et al, J.Polymer Sci., Polymer Chem.Ed., 17, 2877 (1979), The Europe patent No. 370,693, said 161,811 numbers, said 410,201 numbers, said -- No. 339,049 -- said -- No. 233,567 -- said -- No. 297,443 -- said -- No. 297,442 U.S. Pat. No. 4,933,377 -- said -- 3,902,114 a number -- said -- No. 4,760,013 Said 4,734,444 numbers, said 2,833,827 numbers, the German country patent No. 2,904,626, Sulfonium salt given in said 3,604,580 numbers, said 3,604,581 numbers, etc., J.V.Crivello et al, Macromolecules, 10 (6), A seleno NIUMU salt given in 1307 (1977), J.V.Crivello et al, J.Polymer Sci., Polymer Chem.Ed., 17, 1047 (1979), etc., Onium salts, such as arsonium salt given in C.S.Wen et al, Teh, Proc.Conf.Rad.Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988), etc., U.S. Pat. No. 3,905,815, JP,46-4605,B, JP,48-36281,A, JP,55-32070,A, JP,60-239736,A, JP,61-169835,A, JP,61-169837,A, JP,62-58241,A, JP,62-212401,A, An organic halogenated compound given in JP,63-70243,A, JP,63-298339,A, etc., K.Meier et al, J.Rad.Curing, 13 (4), 26 (1986), T.P.Gill et al, Inorg.Chem., 19, 3007 (1980), D.Astruc, Acc.Chem.Res., 19 (12), An organic metal / organic halogenide given in 377 (1896), JP,2-161445,A, etc., S.Hayase et al, J.Polymer Sci., 25, 753 (1987), E.Reichmanis et al, J.PolymerSci., Polymer Chem.Ed., 23, 1 (1985), Q. Q.Zhu et al, J.Photochem., 36, 85, 39, 317 (1987), B.Amit et al and Tetrahedron Lett., (24) 2205 (1973), D. H.R.Barton et al, J.Chem Soc., 3571 (1965), P.M.Collins et al, J.Chem.Soc., Perkin I, 1695 (1975), M.Rudinstei et al and Tetrahedron Lett., (17), 1445 (1975), J.W.Walker et al J.Am.Chem.Soc., 110, 7170 (1988), S. C.Busman et al, J.Imaging Technol., 11 (4), 191 (1985), H.M.Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001 (1988), P.M.Collins et al, J.Chem.Soc., Chem.Commun., 532 (1972), S.H ayase et al, Macromolecules, 18, 1799 (1985), E.Reichman is et al, J.Electrochem.Soc., Solid State Sci.Technol., 130 (6), F.M.Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001 (1988), the Europe patent 0290th and No. 750 -- said -- No. 046 or 083 -- said -- No. 156 or 535 Said 271,851 numbers, said 0,388,343 numbers, U.S. Pat. No. 3,901,710, The photo-oxide generating agent which has O-nitrobenzyl type protective group of a publication in said 4,181,531 numbers, JP,60-198538,A, JP,53-133022,A, etc., M.TUNOOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35 (8), G.Berner et al, J.Rad.Curing, 13 (4), W.J.Mijs et al, Coating Technol., 55 (697), 45 (1983), Akzo, H.Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37 (3), the Europe patent 0199th and No. 672 -- said -- No. 84515 -- said -- No.

044 or 115 said -- No. 618 or 564 said -- No. 0101 or 122 and U.S. Pat. No. 4,371,605 -- said -- No. 4,431,774 The disulfon compound of a publication can be mentioned to a compound which photodissociates and generates a sulfonic acid, JP,61-166544,A, etc. which are represented by imino sulfonate given in JP,64-18143,A, JP,2-245756,A, JP,3-140109,A, etc. [0023] moreover, the basis which generates an acid by such light or the compound which introduced the compound into the principal chain or side chain of polymer -- for example M.E.Woodhouse et al, J.Am.Chem.Soc., 104, 5586 (1982), S.P.Pappas et al, J.Imaging Sci., 30 (5), 218 (1986), S.Kondo et al, Makromol.Chem., Rapid Commun., 9,625 (1988), Y.Yamada et al, Makromol.Chem., 152, 153, 163 (1972), J.V.Crivello et al, J.Polymer Sci., Polymer Chem.Ed., 17, 3845 (1979), U.S. Pat. No. 3,849,137, the 3914407th JP,63-26653,A of a German country patent, The compound of a publication can be used for JP,55-164824,A, JP,62-69263,A, JP,63-146038,A, JP,63-163452,A, JP,62-153853,A, JP,63-146029,A, etc. Furthermore, V.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1 (1980), A.Abad et al, and Tetrahedron Lett., (47) 4555 (1971), D.H.R.Barton et al and J.Chem.Soc., The compound which generates an acid by the light of a publication can also be used for (C), 329 (1970), U.S. Pat. No. 3,779,778, the Europe patent No. 126,712, etc.

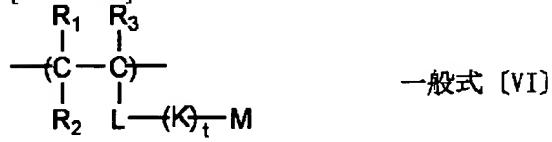
[0024] Also in these, the salt of the diazo disulfon compound from viewpoints, such as generating efficiency of the acid by exposure, aptitude diffusion of an acid, and stability in the inside of a resist, substitution, unsubstituted diaryl iodonium, or triarylsulfonium especially substitution or an unsubstituted aryl sulfonate, a camphor sulfonate, etc. are desirable.

[0025] Hereafter, the polymer which is (c) - (e) component is explained. A component (c) and the polymer of (e) contain the repeating unit which has at least one basis expressed with a side chain by general formula [III]- [V]. General formula [In III]- [V], although Ra, Rb, and Rc express a hydrogen atom and a hydrocarbon group independently, respectively, as a hydrocarbon group, the alkyl group of 1-8 carbon numbers, the cycloalkyl machine of 4-10 carbon numbers, and the aralkyl machine of 7-12 carbon numbers are mentioned. As an alkyl group, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl machine, a butyl, an octyl machine, etc. are mentioned. As a cycloalkyl machine, a cyclopentyl group, a cyclohexyl machine, a cycloheptyl machine, etc. are mentioned. As an aralkyl machine, a benzyl, a phenethyl machine, a naphthyl ethyl group, etc. are mentioned. When Above Ra, Rb, and Rc is an alkyl group, a cycloalkyl machine, and an aralkyl machine, these bases may have a substituent further, and if it considers as a substituent, they can illustrate the following. That is, silyl machines, such as aryloxy alkyl groups, such as aralkyl machines, such as the acylamino machines, such as halogen atoms, such as Cl, Br, and F, -CN basis, -OH basis, an alkyl group of 1-4 carbon numbers, a cycloalkyl machine of 3-8 carbon numbers, an alkoxy group of 1-4 carbon numbers, and an acetylamino machine, a benzyl, and a phenethyl machine, and a phenoxy ethyl group, a trimethylsilyl machine, and a trimethoxysilyl machine, can be mentioned. And the range of a substituent is not limited to these.

[0026] The purpose of compatibility with a component (a), developer fitness, or this invention from a viewpoint made to attain highly General formula [As Ra, Rb, and Rc of III]- [V], independently desirable, respectively Hydrogen atom, They are the alkyl group of the carbon numbers 1-8 which may have a substituent, and the aralkyl machine of the carbon numbers 7-12 which may have a substituent. It is the alkyl group of the carbon numbers 1-4 which may have a hydrogen atom and a substituent independently more desirable, respectively, and they are a hydrogen atom, a methyl group, and an ethyl group independently especially desirable, respectively. The integer of 2-6 is desirable, and are 2-4 more preferably, and s is 2 especially preferably. General formula [As a repeat unit which contains in a side chain the basis expressed with III]- [V], it is specifically expressed with the following general formula [VI].

[0027]

[Formula 5]



[0028] R1, R2, and R3 express independently the alkyl group which may have a hydrogen atom and a substituent, a halogen atom, a cyano group, and four -C(=O)-Z-R, respectively. Z expresses the basis expressed with single bond, -O-, and -N(-R5)-. R4 and R5 express independently the alkyl group and aralkyl machine which may have a hydrogen atom and a substituent, respectively. The same thing as the substituent stated by explanation of above-mentioned Ra-Rc as the alkyl group of R1-R5 and a substituent of an aralkyl machine is mentioned. L expresses the basis expressed with single bond, -C(=O) O-, and -C(=O)-N(R6)-. R6 is the above R5 and homonymy. K expresses the alkylene machine and aralkylene group which may have a substituent. The same thing as the substituent stated by explanation of Ra-Rc as a substituent of these bases, respectively is mentioned.

[0029] t expresses 0 or 1. M expresses the basis of either of the bases which is expressed with general formula [III]- [V]. It is the alkyl group of the carbon numbers 1-4 which may have a substituent preferably as R4, and a methyl group and especially an ethyl group are desirable. It is the alkyl group of the carbon numbers 1-4 which may have a hydrogen atom and a substituent preferably as R5, and a hydrogen atom, a methyl group, and especially an ethyl group are desirable. It is the alkyl group of the carbon numbers 1-4 which may have a hydrogen atom and a substituent independently as R1-R3 desirable, respectively, and a halogen atom, and they are a hydrogen atom and a methyl group independently especially desirable, respectively.

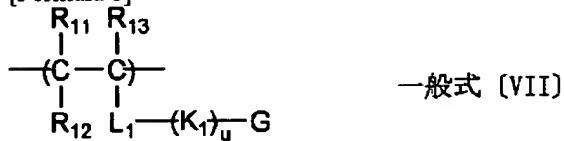
[0030] It is the basis expressed with -C(=O) O-, -C(=O)-NH-, and -C-N(CH3)- preferably as L, and especially -C(=O) O- is desirable. It is the alkylene machine of the carbon numbers 1-8 which may have a substituent preferably as K, and the aralkylene group of the carbon numbers 7-12 which may have a substituent, and is the alkylene machine of the carbon numbers 1-6 which may have a substituent more preferably. As K, preferably especially A methylene group, an ethylene, a propylene machine, a -CH2CH(CH3)-machine, - They are a C(CH3)2-machine, a butylene machine, a -CH(CH3) CH2CH2-machine, a -CH2CH(CH3)

CH₂-machine, a -C(CH₃)₂CH₂-machine, a -CH₂C(CH₃)₂-machine, and a -CH(CH₃)-CH(CH₃)-machine.

[0031] A component (d) or the polymer of (e) contains the repeating unit which has polycyclic formula structure in a side chain. As a repeat unit which has polycyclic formula structure, it is specifically expressed by the side chain by the following general formula [VII].

[0032]

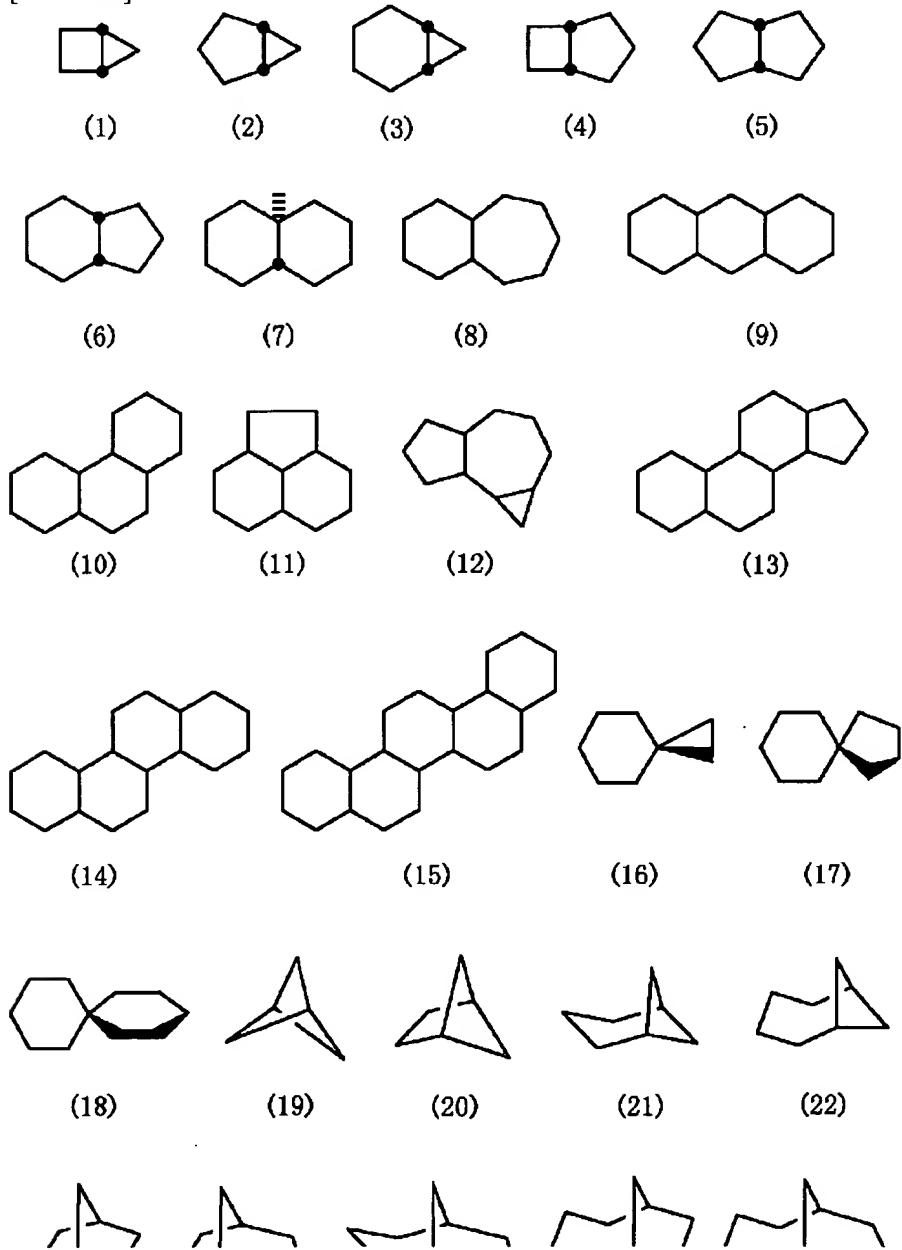
[Formula 6]



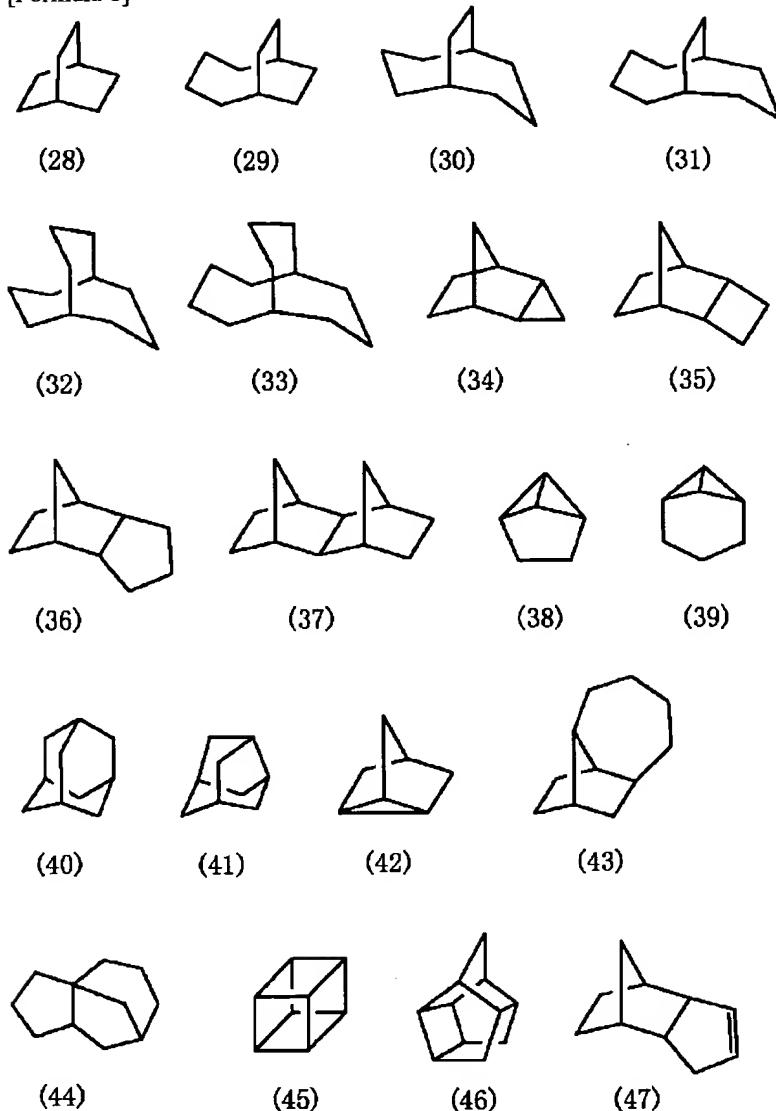
[0033] In a general formula [VII], R11-R13 are R1-R3, and homonymy in a general formula [VI], respectively. L1 is L and homonymy in a general formula [VI]. K1 is K and homonymy in a general formula [VI]. u is t and homonymy in a general formula [VI]. G expresses a univalent polycyclic formula machine. It is the alicyclic polycyclic formula machine of 5-30 carbon numbers which may have a substituent preferably as G, and more preferably, it is the alicyclic polycyclic formula machine of 6-25 carbon numbers which may have a substituent, and the following structure is specifically mentioned. In addition, the same thing as the substituent stated by explanation of the substituent of Ra-Rc in general formula [III]- [V] as a substituent of these bases is mentioned.

INSTRUCTION
[0034]

[667.]



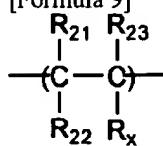
[0035]
[Formula 8]



[0036] Also in the above, it is (5), (6), (7), (9), (10), (13), (14), (15), (23), (28), (36), (37), (40), (42), and (47) especially preferably as G. The polycyclic formula machine expressed with G is connected with K1 or L1 by arbitrary parts. The polymer with the property in which the solubility in the inside of the alkali developer used for this invention increases by operation of an acid General formula [Although the repeat unit [the repeat unit preferably expressed with general formula [VI] and/or general formula [VII]] which contains in a side chain the repeat unit and/or polycyclic formula machine which contain in a side chain the basis expressed with III]- [V] is contained You may contain the repeat unit which has still more nearly another acidolysis nature machine in a side chain in order to raise acidolysis nature more. As a repeat unit which has another acidolysis nature machine in a side chain, it is specifically expressed with the following general formula [VIII].

[0037]

[Formula 9]



一般式 [VIII]

[0038] In a general formula [VIII], R21-R23 are R1-R3, and homonymy in a general formula [VI], respectively. Rx expresses the basis containing an acidolysis nature machine, and, specifically, is expressed with $-\text{C}(=\text{O})\text{---O---A}$ or $-\text{Ar}\text{---O---B}$. Here, A expresses $-\text{C}$

(R31) (R32) (R33), -Si (R31) (R32) (R33), and 36 -C(R34) (R35)-O-R. even if R31-R35 are the same respectively, they may differ, the alkyl group which may have a hydrogen atom and a substituent, a cycloalkyl machine, an ARUKENIRU machine, an aralkyl machine, and an aryl group are expressed, and R36 expresses the alkyl group which may have a substituent, a cycloalkyl machine, and an aryl group. However, among R31-R33, at least two are bases other than a hydrogen atom, and at least two of R31-R33, and R34-R36 bases may join together, and they may form a ring. The same thing as the substituent stated by explanation of Ra-Rc of general formula [III]- [V] as a substituent of these bases is mentioned.

[0039] as R31-R35 -- desirable -- respectively -- independent -- a hydrogen atom and the alkyl group (a methyl group --) of carbon numbers 1-4 An ethyl group, a propyl group, an isopropyl machine, a butyl, t-butyl, etc., the cycloalkyl machine (a cyclopentyl group and a cyclohexyl machine --) of carbon numbers 4-8 ARUKENIRU machines (a vinyl group --) of carbon numbers 2-4, such as a cyclo octyl machine and an adamanyl machine. They are the aralkyl machines (a benzyl, phenethyl machine, etc.) of carbon numbers 7-14 and the aryl groups of carbon numbers 6-12 (a phenyl group, a toluyl machine, xylyl group, etc.), such as a propenyl machine and an allyl group.

[0040] The alkyl group of the carbon numbers 1-6 which may have a substituent preferably as R36, They are the cycloalkyl machine of carbon numbers 4-12, and the aryl group of carbon numbers 6-12. more -- desirable -- the alkyl group (a methyl group, an ethyl group, and a propyl group --) of carbon numbers 1-4 An isopropyl machine, a butyl, a sec-butyl, an isobutyl machine, t-butyl, etc., They are the cycloalkyl machines (a cyclopentyl group, a cyclohexyl machine, a cyclo octyl machine, adamanyl machine, etc.) of carbon numbers 5-10, and the aryl groups (a phenyl group, a toluyl machine, a xylyl group, t-butylphenyl group, isopropyl phenyl group, etc.) of carbon numbers 6-10. Ar expresses the aromatic machine more than divalent [of the monocycle which may have a substituent, or many rings]. The same thing as the substituent stated by explanation of Ra-Rc of general formula [III]- [V] as a substituent is mentioned. It is the phenylene group which may have a substituent preferably as Ar. B expresses an A or -C(=O)-O-A machine. In the polymer of (c) in this invention, the case where the basis and/or polycyclic formula machine which are expressed with above-mentioned general formula [III]- [V] also have an acidolysis nature machine is desirable.

[0041] the repeat unit [the repeating unit preferably expressed with general formula [VI]] which contains in a side chain the basis expressed with general formula [III]- [V] in the polymer of the component (c) used for this invention -- 10 - 100-mol % -- containing is desirable and 20 - 90-mol % is 25 - 80-mol % more desirable especially preferably the repeat unit [the repeating unit preferably expressed with general formula [VII]] which contains a polycyclic formula machine in a side chain in the polymer of the component (d) used for this invention -- 10 - 100-mol % -- containing is desirable and 20 - 90-mol % is 25 - 80-mol % more desirable especially preferably repeat unit [which contains in a side chain the repeat unit expressed with general formula [III]- [V], and a polycyclic formula machine in the polymer of the component (e) used for this invention -- desirable -- a general formula [VI] and a general formula [the repeating unit expressed with VII]] -- the sum total -- 10 - 100-mol % -- containing is desirable and 20 - 100-mol % is 25 - 100-mol % more desirable especially preferably General formula [As for the rate of a mole ratio of the repeat unit expressed with III]- [V], and the repeat unit [the repeating unit preferably expressed with a general formula [VI], and the repeating unit expressed with general formula [VII]] which contains a polycyclic formula machine in a side chain, 15 / 85 - 85/15 are desirable, and 20 / 80 - 80/20 are 25 / 75 - 75/25 more desirable especially preferably. the repeat unit which has an acidolysis nature machine in the polymer of component (c) - (e) used for this invention -- 10 - 100-mol % -- containing is desirable and 20 - 100-mol % is 30 - 100-mol % more desirable especially preferably

[0042] Two or more sorts of each repeating units of the repeat unit (repeat unit preferably expressed with a general formula [VI]) expressed with above-mentioned general formula [III]- [V] may be respectively included in the polymer of a component (c). Two or more sorts of each repeating units of the repeat unit (repeat unit preferably expressed with a general formula [VII]) which contains the above-mentioned polycyclic formula machine in a side chain may be respectively included in the polymer of a component (d). two or more sorts of each repeating units of the repeat unit (repeat unit preferably expressed with the above-mentioned general formula [VI] and a general formula [VII]) which contains in a side chain the repeat unit expressed with general formula [III]- [V] and a polycyclic formula machine may be included in the polymer of a component (e), respectively

[0043] Although the polymer of the component (c) used for this invention, a component (d), and a component (e) contains the repeat unit expressed with general formula [III]- [V], the repeat unit which contains a polycyclic formula machine in a side chain, and the repeating unit of those both, respectively, it may contain still more nearly another repeating unit in order to raise coat nature, adhesion, development nature, etc. other than these, and can use it as a copolymer. The compound which has one addition polymerization nature unsaturated bond chosen from styrene, acrylic esters, methacrylic esters, acrylamides, methacrylamide, an allyl compound, vinyl ether, and vinyl esters as a copolymerization monomer equivalent to such a repeating unit, for example is mentioned. concrete -- for example, styrene (for example, styrene and p-hydroxystyrene --) Acrylic esters, such as a methyl styrene and methoxy styrene For example, alkyl (carbon atomic number of alkyl group has desirable thing of 1-10) acrylate for example, a methyl acrylate, an ethyl acrylate, and an acrylic-acid propyl -- An acrylic-acid amyl, acrylic-acid cyclohexyl, acrylic-acid ethylhexyl, An acrylic-acid octyl, an acrylic-acid-t-octyl, chloorethyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, 2, and 2-dimethyl hydroxypropyl acrylate, 5-hydroxy pentyl acrylate, trimethylol-propane monoacrylate, pentaerythritol monoacrylate, benzyl acrylate, methoxybenzyl acrylate, furfuryl acrylate, tetrahydrofurfuryl acrylate, etc. : [0044] Methacrylic esters (the carbon atomic number of an alkyl group has the desirable thing of 1-10.), for example, an alkyl Ethyl methacrylate, propyl methacrylate, isopropyl methacrylate, Amyl methacrylate, hexyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, Benzyl methacrylate, crawl benzyl methacrylate, octyl methacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 4-hydroxy butyl methacrylate, 5-hydroxy pentyl methacrylate, 2, and 2-dimethyl-3-hydroxypropyl methacrylate, Trimethylol-propane monochrome methacrylate, pentaerythritol monochrome methacrylate, furfuryl methacrylate, tetrahydrofurfuryl methacrylate, etc. : [0045] Acrylamides, for example, an acrylamide,

N-alkyl acrylamide, (As an alkyl group, there are the thing of the carbon atomic numbers 1-10, for example, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl, t-butyl, a heptyl machine, an octyl machine, a cyclohexyl machine, a hydroxyethyl machine, etc.) N and N-dialkyl acrylamide (as an alkyl group, there are the thing of the carbon atomic numbers 1-10, for example, a methyl group, an ethyl group, a butyl, an isobutyl machine, an ethylhexyl machine, a cyclohexyl machine, etc.) ;, such as N-hydroxyethyl-N-methylacrylamide and an N-2-acetamide ethyl-N-acetyl acrylamide.

[0046] ;, such as methacrylamide, for example, methacrylamide, N-alkyl methacrylamide (as alkyl group, there are thing of carbon atomic numbers 1-10, for example, methyl group, ethyl group, t-butyl, ethylhexyl machine, hydroxyethyl machine, cyclohexyl machine, etc.), N, and N-dialkyl methacrylamide (there are an ethyl group, a propyl group, a butyl, etc. as an alkyl group.), and N-hydroxyethyl-N-methyl methacrylamide.

[0047] ;, such as an allyl compound (for example, an acetic-acid allyl compound, an allyl caproate, a caprylic-acid allyl compound, a lauric-acid allyl compound, a palmitic-acid allyl compound, a stearin acid allyl compound, a benzoic-acid allyl compound, an acetoacetic-acid allyl compound, a lactic-acid allyl compound, etc.), for example, allyl-compound ester, and allyloxy ethanol.

[0048] vinyl ether (for example, hexyl vinyl ether --), for example, alkyl vinyl ether Octyl vinyl ether, desyl vinyl ether, ethylhexyl vinyl ether, Methoxy ethyl vinyl ether, ethoxy ethyl vinyl ether, crawl ethyl vinyl ether, The 1-methyl -2, 2-dimethyl propyl vinyl ether, 2-ethyl butyl vinyl ether, Hydroxyethyl vinyl ether, diethylene-glycol vinyl ether, Dimethylaminoethyl vinyl ether, diethylamino ethyl vinyl ether, butylamino ethyl vinyl ether, benzyl vinyl ether, tetrahydrofurfuryl vinyl ether, etc. ; .

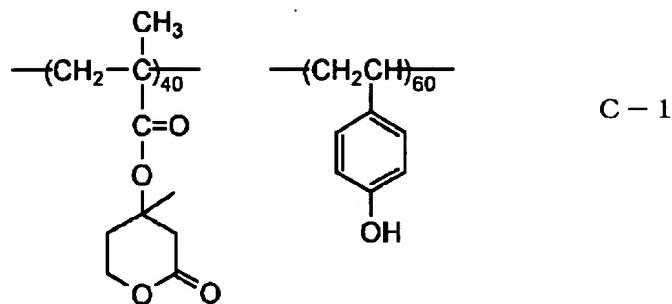
[0049] ;, such as vinyl esters, for example, vinyl butyrate, vinyl iso butyrate, vinyl trimethyl acetate, vinyl diethyl acetate, a BINIRUBA rate, vinyl caproate, vinyl crawl acetate, vinyl dichloro acetate, vinyl methoxy acetate, vinyl butoxy acetate, a vinyl acetoacetate, vinyl lactate, vinyl-beta-phenyl butyrate, and vinyl cyclohexyl carboxylate.

[0050] itaconic-acid dialkyls; (for example, an itaconic-acid dimethyl, an itaconic-acid diethyl, an itaconic-acid dibutyl, etc.) -- the dialkyl ester (for example, dibutylfumarate etc.) of boletic acid, or monoalkyl ester; -- there are an acrylic acid, a methacrylic acid, a crotonic acid, an itaconic acid, a maleic anhydride, maleimide, acrylonitrile, a methacrylonitrile, MAREIRO nitril, etc. In addition, what is necessary is just the above-mentioned various repeat units and the unsaturated compound of the addition polymerization nature which can be copolymerized.

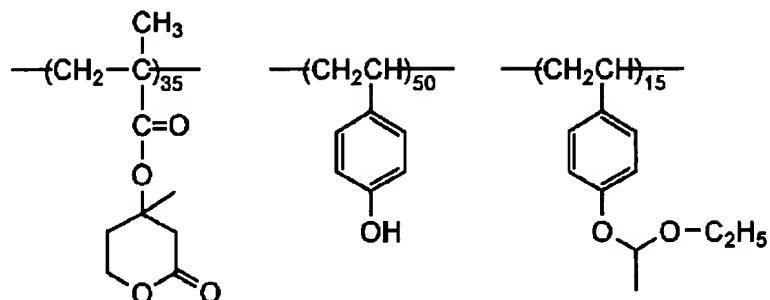
[0051] Further, the content mole ratio of each repeat unit is suitably set up, in order to adjust the dry etching resistance of a resist, standard developer aptitude, substrate adhesion, a resist profile, the resolution that is the general requisite of a resist, thermal resistance, sensitivity, etc. Although the following is mentioned as the example of the polymer of the component (c) used for this invention, a component (d), and a component (e), it is not limited to these.

[0052]

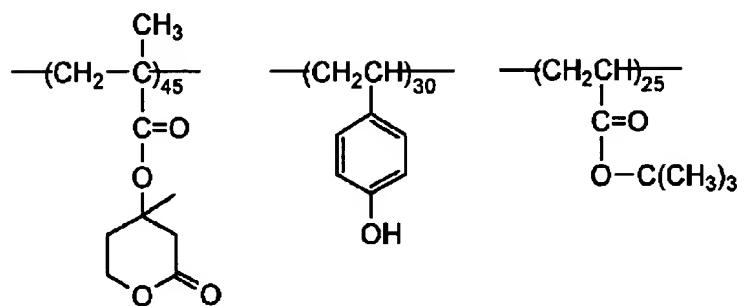
[Formula 10]



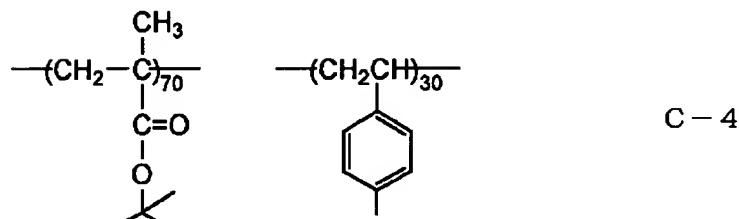
C - 1



C - 2



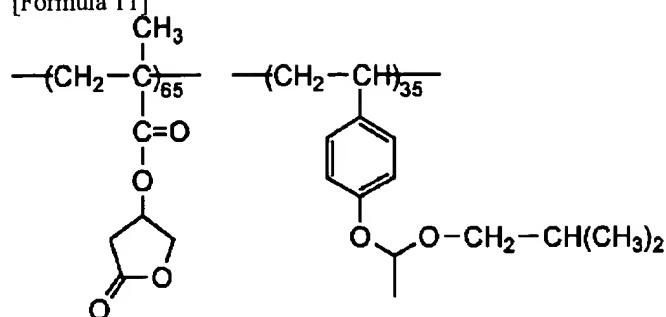
C - 3



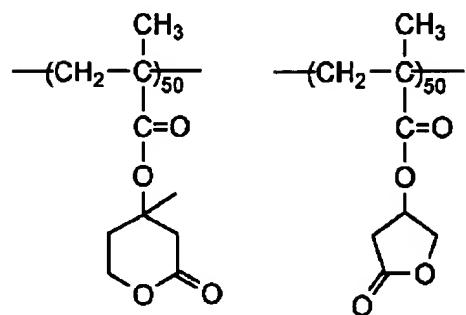
C - 4

[0053]

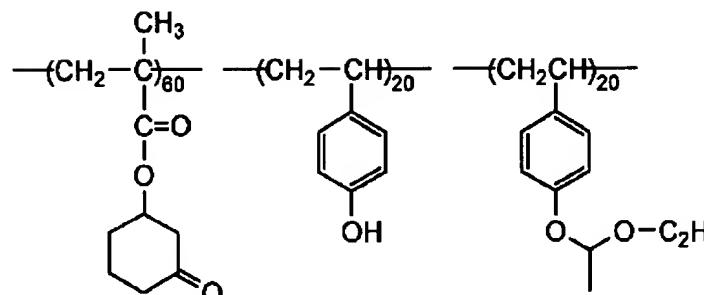
[Formula 11]



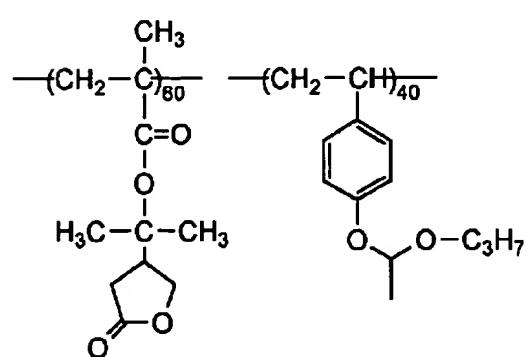
C - 5



C - 6



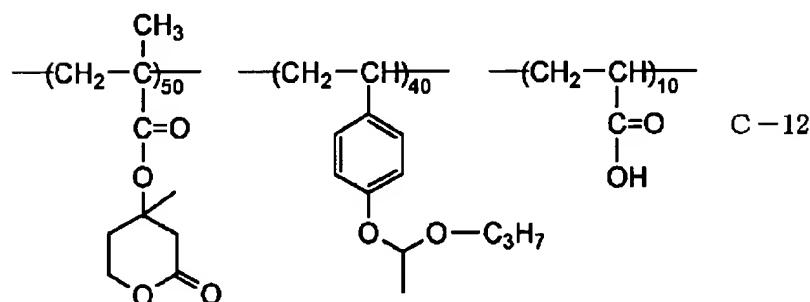
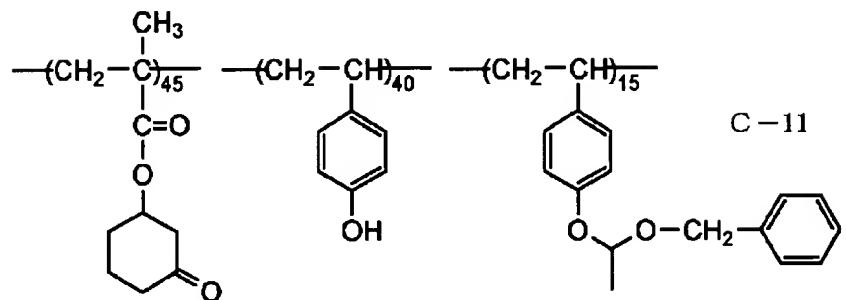
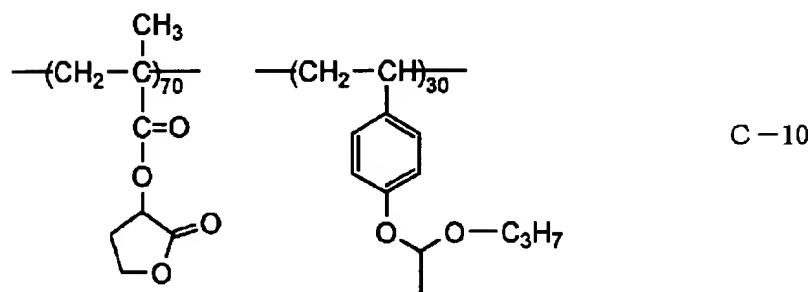
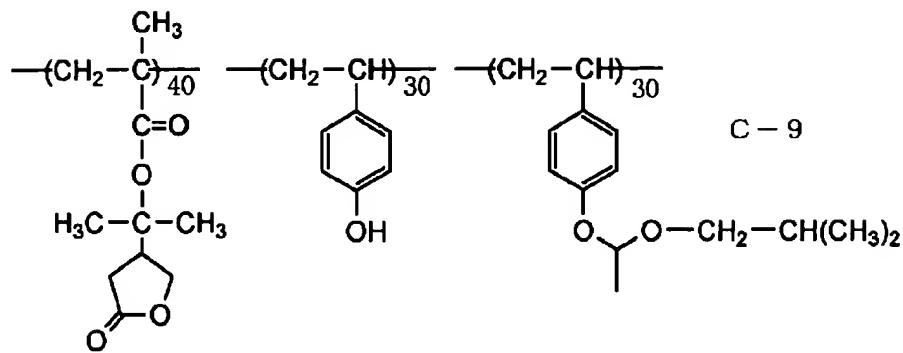
C - 7



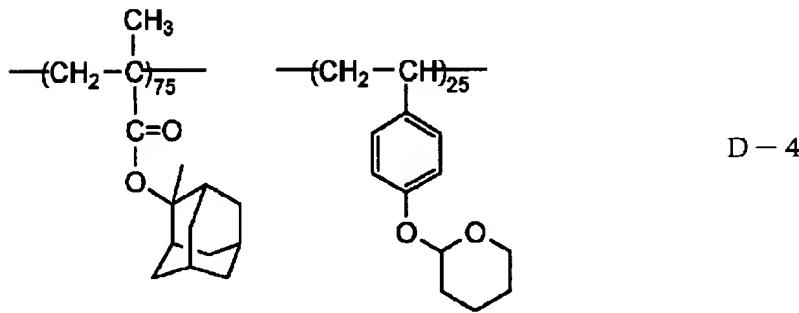
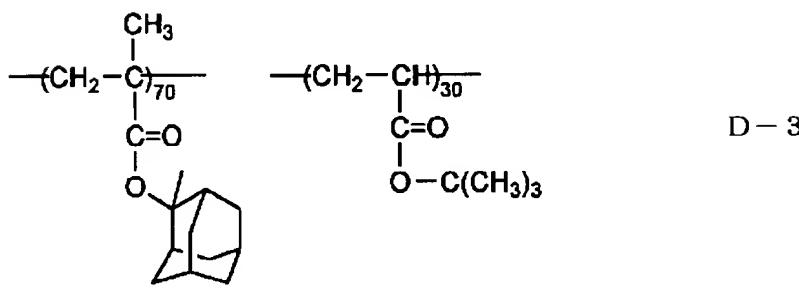
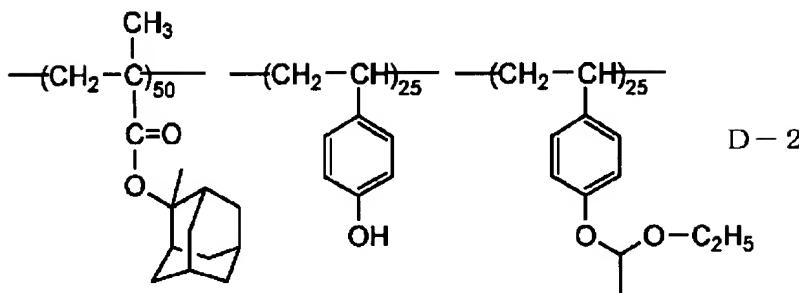
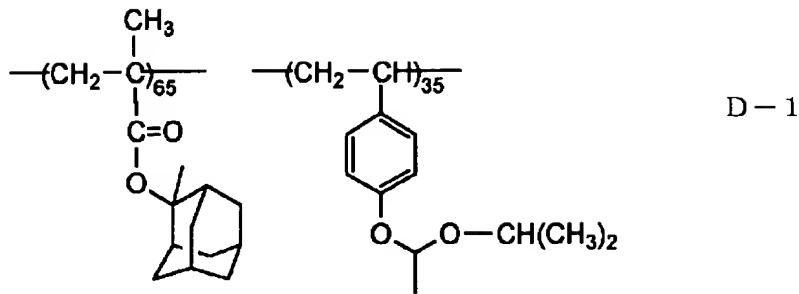
C - 8

[0054]

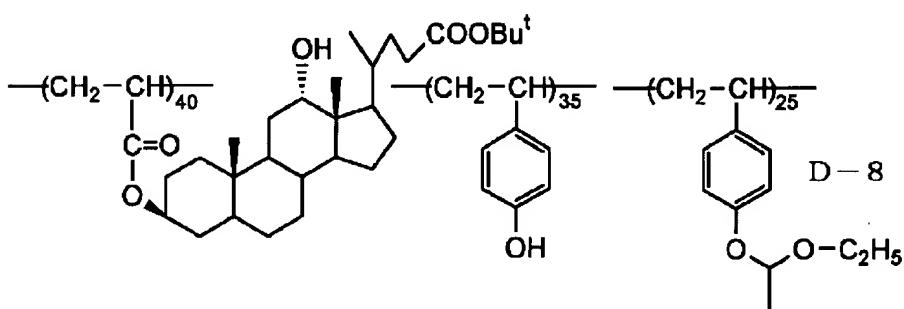
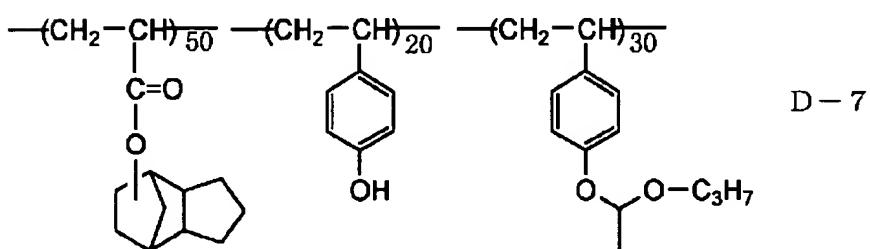
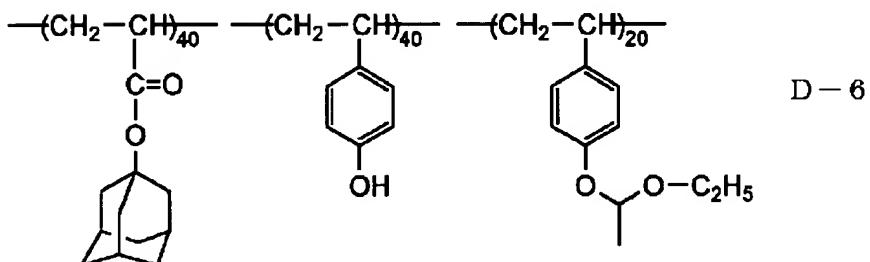
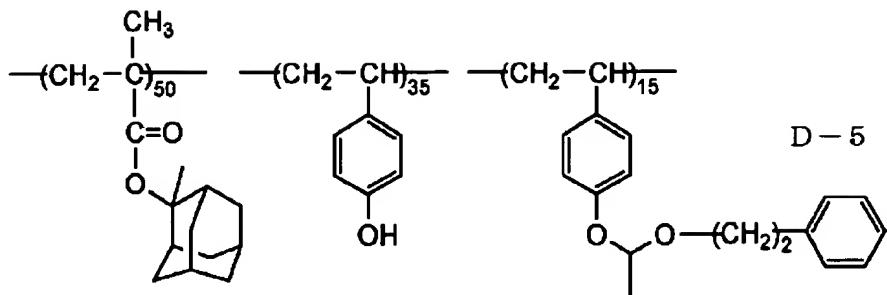
[Formula 12]



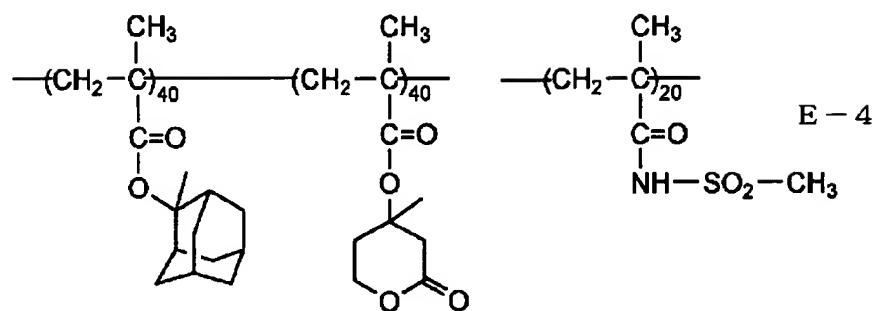
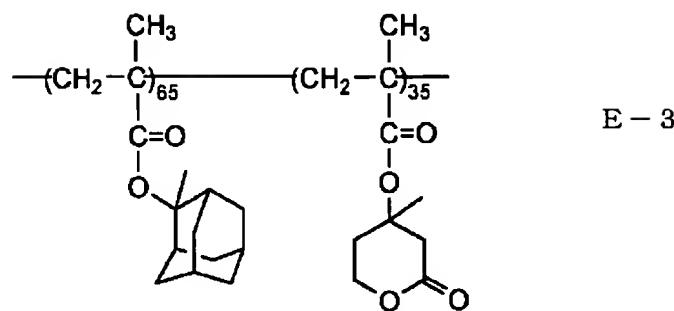
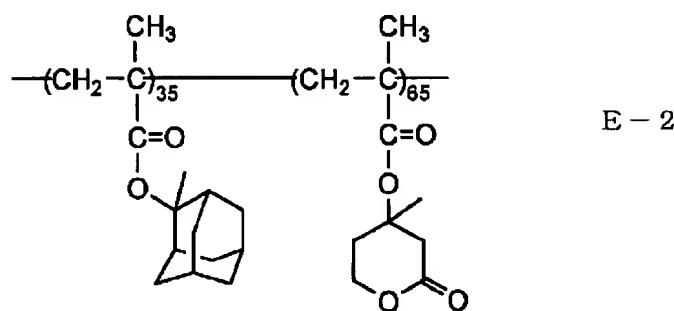
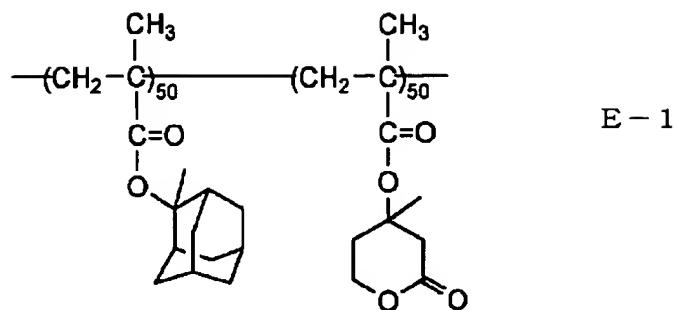
[0055]
[Formula 13]



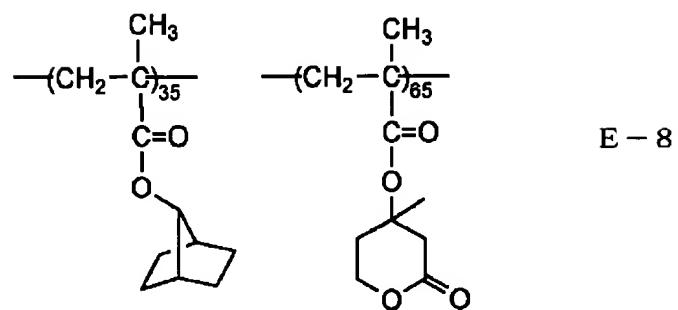
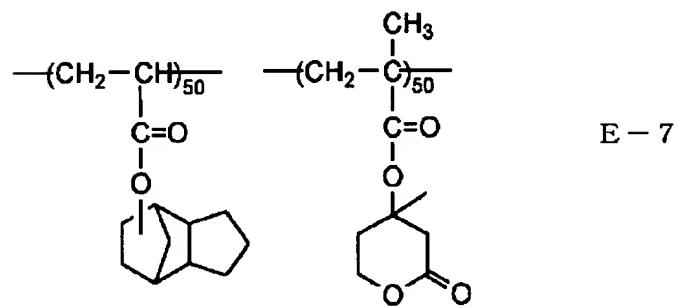
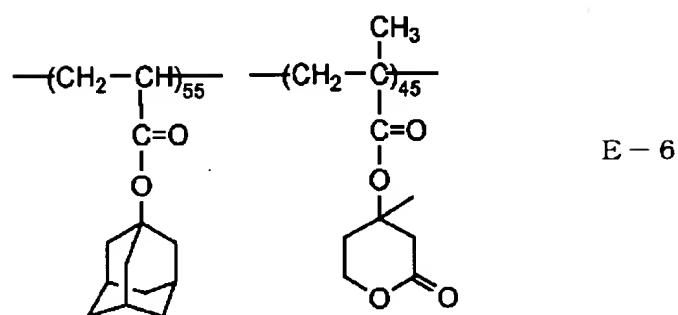
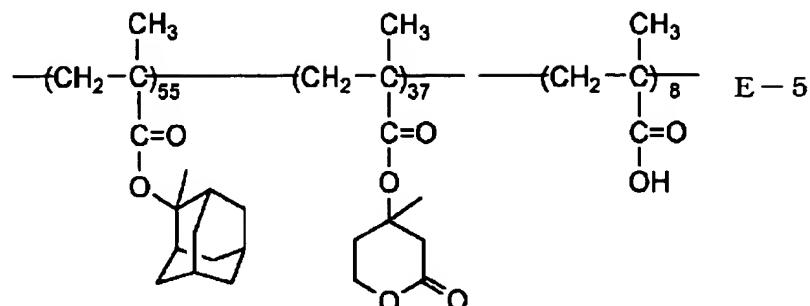
[0056]
[Formula 14]



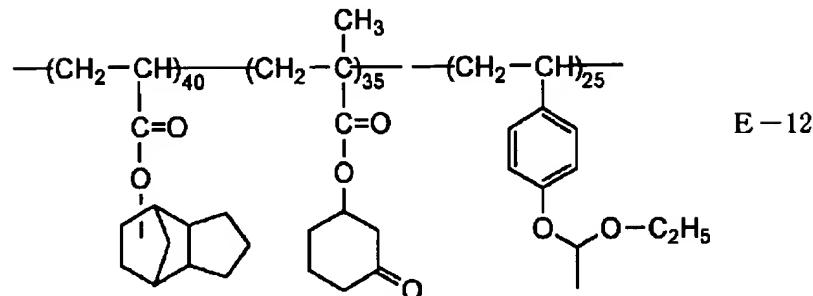
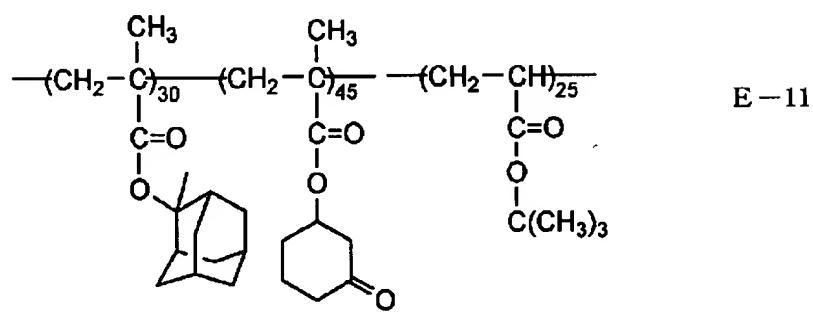
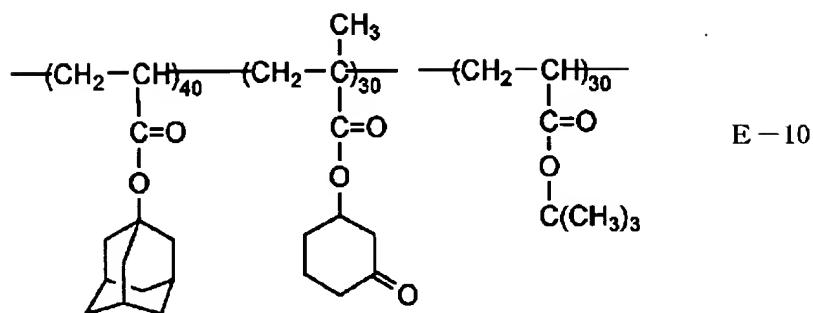
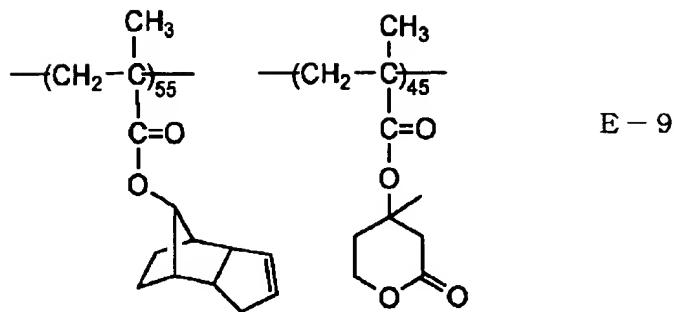
[0057]
[Formula 15]



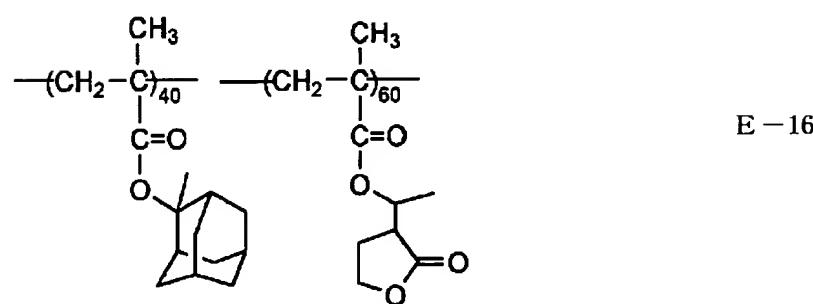
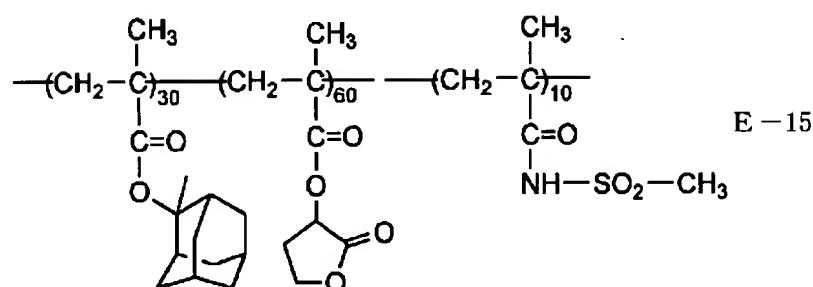
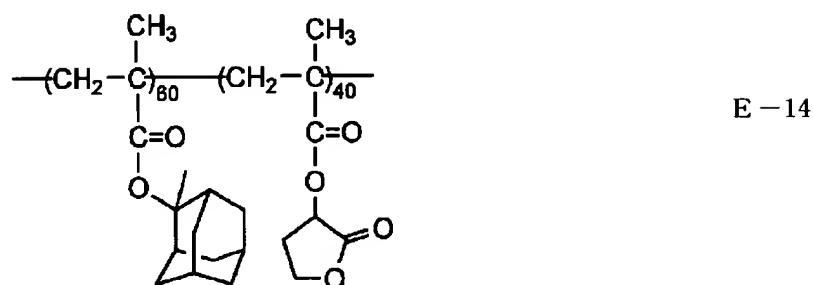
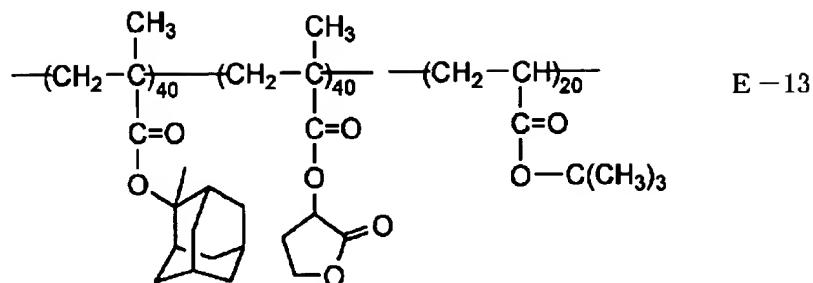
[0058]
[Formula 16]



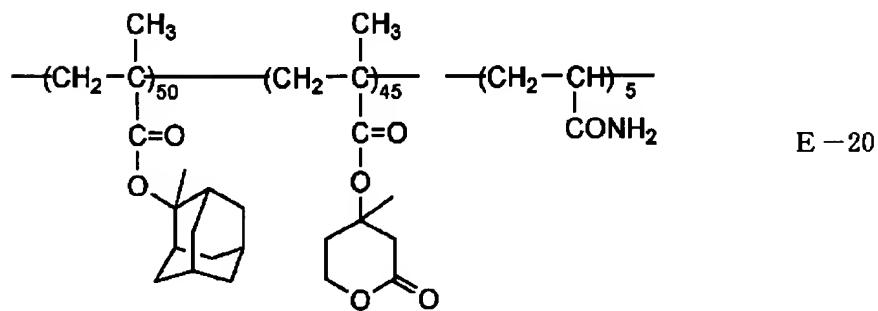
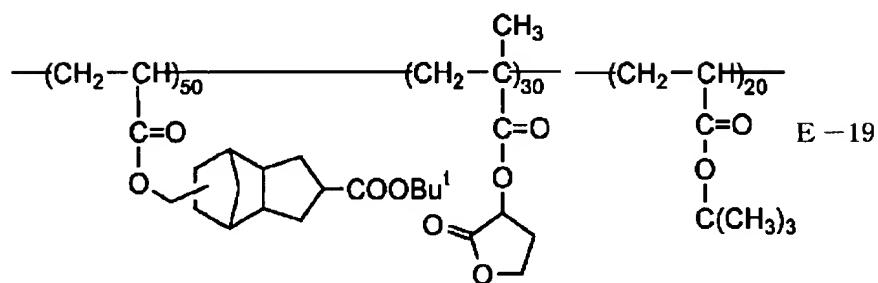
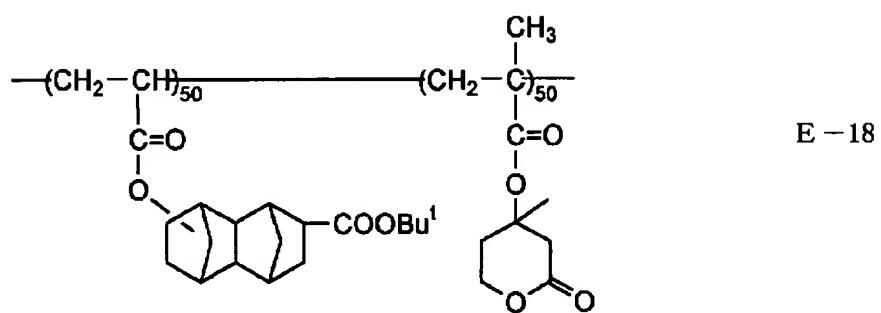
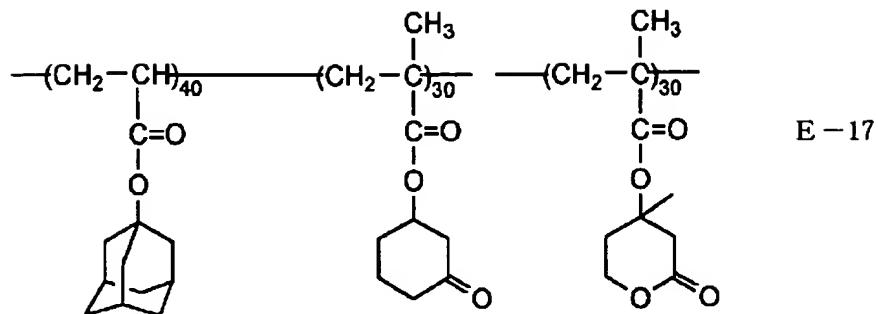
[0059]
[Formula 17]



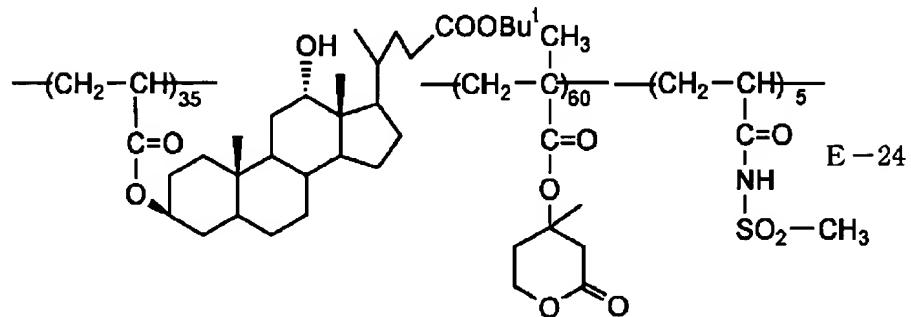
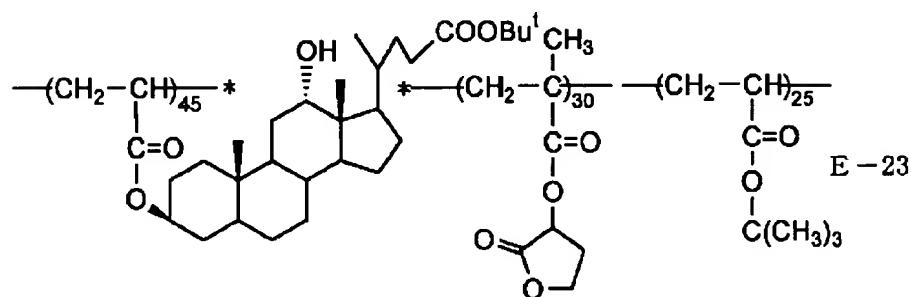
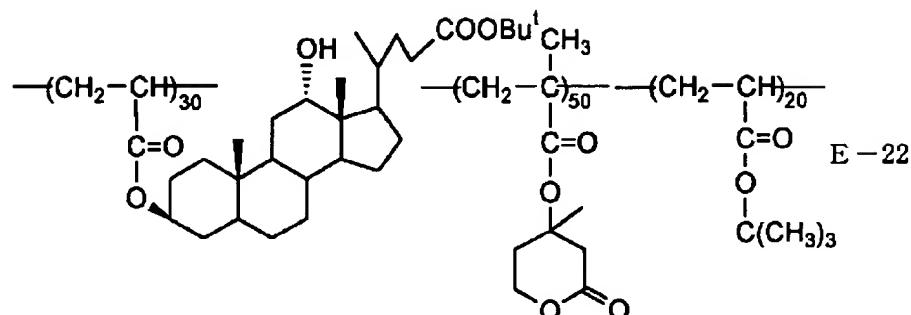
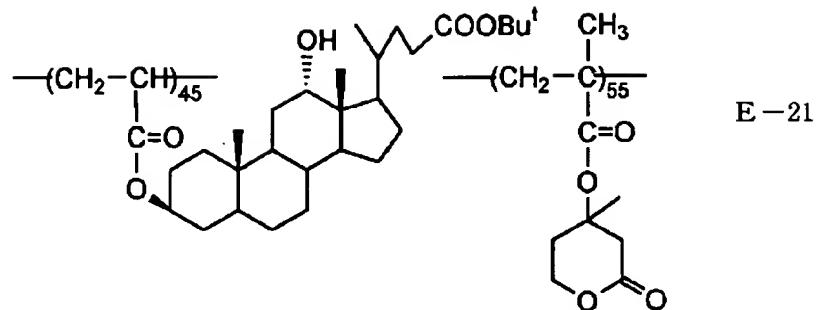
[0060]
[Formula 18]



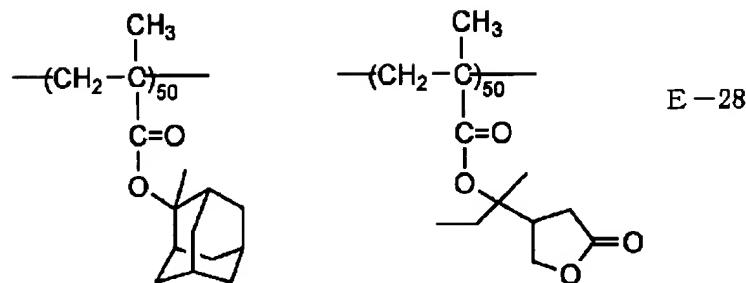
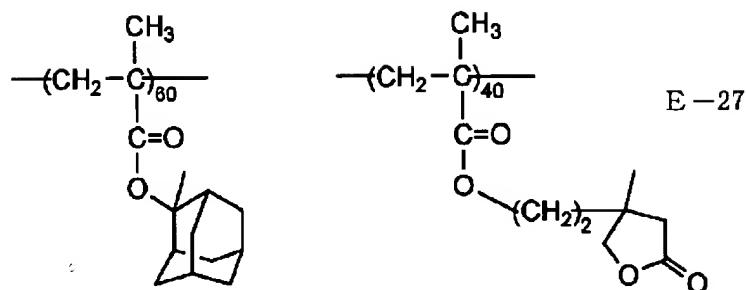
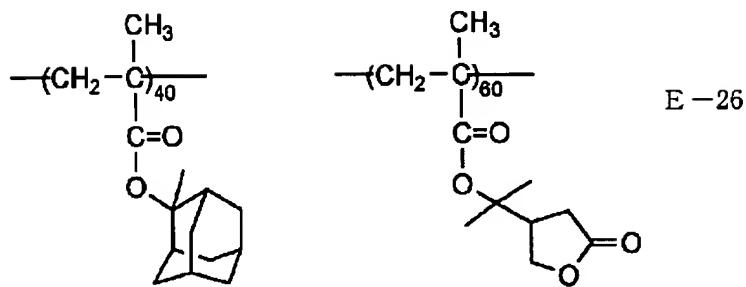
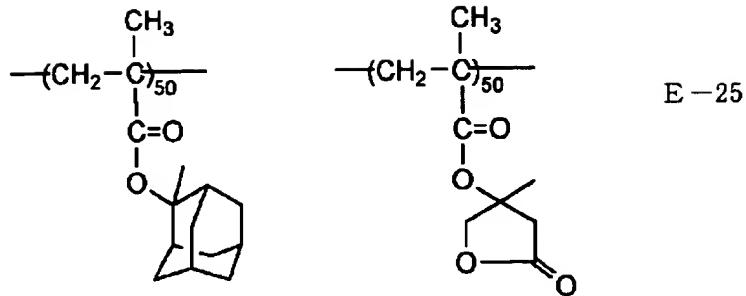
[0061]
[Formula 19]



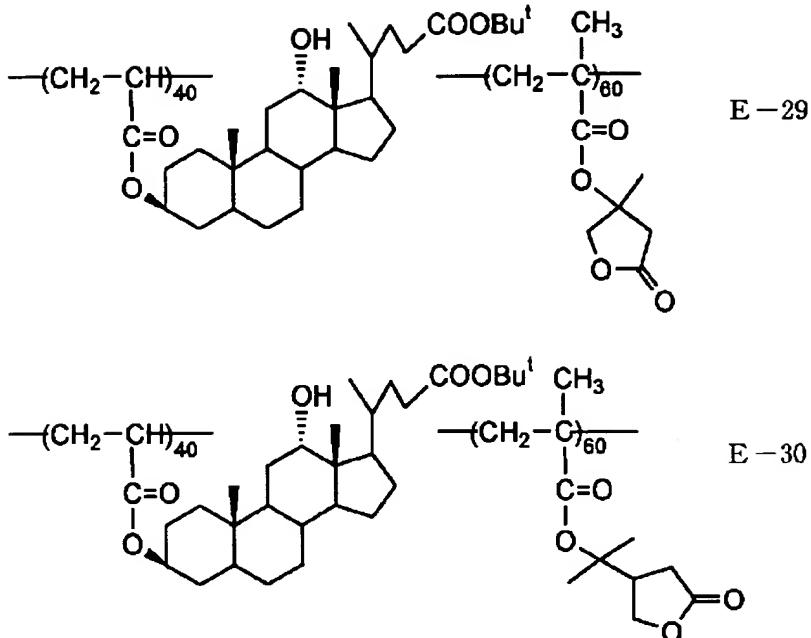
[0062]
[Formula 20]



[0063]
[Formula 21]



[0064]
[Formula 22]



[0065] Although especially a limit does not have the weight average molecular weight of each acidolysis nature polymer of a component (c), (d), and (e), 1000-100,000 are desirable from compatibility with the polymer of a component (a), organic-solvent solubility, the balance nature of the performance of the purpose of this invention, etc., and, as for a further, 3000-40,000 are desirable. The amount of the compound used of a component (a) used for this invention has 10 % of the weight - 90 desirable % of the weight among the constituent solid content of this invention, and 20 more % of the weight - its 70 % of the weight is desirable.

[0066] The amount of each compound used of a component (c), (d), and (e) used for this invention has 10 % of the weight - 90 desirable % of the weight respectively among the constituent solid content of this invention, and 30 more % of the weight - its 80 % of the weight is desirable. in the constituent of this invention, the rate of a use rate (weight ratio) of the amount of each acidolysis nature polymer used of a component (c), (d), and (e) and the amount of the polymer used of a component (a) is acid-proof -- base -- from points, such as plasma dry etching nature, resolution, sensitivity, development nature, and the rectangle shapeability of the pattern after development, 70 / 30 - 5/95 are desirable, and further 60 / 40 - 20

[0067] The amount of the compound used of the component (b) used for this invention has 0.01 % of the weight - 20 desirable % of the weight among the constituent solid content of this invention, and 0.1 more % of the weight - its 10 % of the weight is desirable. When there is little amount of the compound used of the component (b) of this invention, sensitivity becomes low, and high resolution is not obtained. Moreover, when there are too many these rates of a use rate, size change of the pattern accompanying the time progress after pattern exposure becomes large, and is not desirable.

[0068] Although it consists of acidolysis nature polymer of as stated above ** component (a), ** component (b), and ** component (c) - (e) fundamentally, the positive-type photosensitivity constituent of this invention may add an alkali fusibility resin in order to raise coat nature, thermal resistance, etc. further. As such an alkali fusibility resin, it is the polymer which has a 11 or less pKa(s) [, such as a phenolic hydroxyl group, a carboxylic-acid machine, a sulfonic group, an imido basis, a sulfonamide machine, N-sulfonyl amide group, N-sulfonyl urethane machine, and an activity methylene group,] acid hydrogen atom preferably. As suitable alkali fusibility polymer, a phenol formaldehyde resin, o-cresol formaldehyde resin, m-cresol formaldehyde resin, p-cresol formaldehyde resin, xylenol-formaldehyde resins, or these copolycondensation objects are in novolak phenol resin and a concrete target. Furthermore, you may use together the condensate of the phenol or cresol replaced with the above phenol resin by alkyl group of carbon numbers 3-8 like t-butylphenol formaldehyde resin, and formaldehyde as indicated by JP,50-125806,A. moreover, the polymer of independent or copolymerization, such as polymer which uses a phenol nature hydroxy-group content monomer like N-(4-hydroxyphenyl) methacrylamide as a copolymerization component, p-hydroxystyrene, o-hydroxystyrene, m-isopropenyl phenol, and p-isopropenyl phenol, -- furthermore -- or partial etherification and the polymer which carried out partial esterification can also use these polymer

[0069] In the constituent of this invention, you may add the aromatic polyhydroxy compound of a publication at JP,4-122938,A, JP,2-275955,A, a 4-230754 official report, etc. if needed. In the constituent of this invention, you may contain an organic basic compound.

[0070] As a solvent in which the polymer of the component (a) in the constituent of this invention, (b), and (c) - (e) is dissolved Ketones, such as a methyl ethyl ketone and a cyclohexanone, an ethylene glycol monomethyl ether, Alcoholic ether, such as ethylene glycol monoethyl ether, A dioxane, the ether of ethylene glycol wood ethers, Cellosolve ester, such as methyl-cellosolve acetate and ethylcellosolve acetate High polar solvents, such as halogenated hydrocarbons, such as fatty acid ester, such as butyl acetate, a methyl lactate, and an ethyl lactate, 1 and 1, and 2-trichloroethylene, a dimethylacetamide, N-methyl pyrrolidone, a dimethylformamide, and dimethyl sulfoxide, can be illustrated. These solvents are independent, or can also mix and use two or

more solvents.

[0071] A color, a plasticizer, an adhesion assistant, a surfactant, etc. can be blended with the constituent for positive-type photoresists of this invention if needed. If the example is given, there are surfactants, such as adhesion assistants, such as plasticizers, such as colors, such as a Methyl Violet, a Crystal Violet, and a Malachite Green, stearin acid, an acetal resin, a phenoxy resin, an alkyd resin, and an epoxy resin, a hexamethyldisilazane, and a chloro methylsilane, and nonyl phenoxy poly(ethyleneoxy) ethanol, and octyl phenoxy poly(ethyleneoxy) ethanol.

[0072] Especially in a color, the color containing alkali meltable machines, such as an aromatic hydroxyl-group and carboxylic-acid machine, for example, a curcumine etc., is especially used advantageously in a molecule.

[0073] A good resist can be obtained by exposing the above-mentioned positive-type photoresist constituent through a predetermined mask after applying to the thickness of 0.5-3 micrometers by the suitable methods of application, such as a spinner and a coating machine, and developing it on substrates, such as a substrate (example: silicon / 2 silicon-oxide covering) which is used for manufacture of a precision integrated circuit device, glass, ceramics, and a metal. It is also desirable to add the surfactant which has a fluorination machine, a silicon content machine, etc. in order to improve application nature, and to reduce surface tension.

[0074] As a developer of the constituent for positive-type photoresists of this invention A sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a sodium carbonate, a sodium silicate, Inorganic alkali, such as a meta-sodium silicate and aqueous ammonia, an ethylamine, Secondary amines, such as single amines, such as n propylamine, a diethylamine, and G n butylamine Tertiary amines, such as a triethylamine and a methyl diethylamine, a dimethylethanolamine, The solution of alkali, such as annular amines, such as quaternary ammonium salt, such as alcoholic amines, such as a triethanolamine, tetramethylammonium hydroxide, and tetraethylammonium hydroxide, a pyrrole, and a piperidine, can be used. Furthermore, alcohols, a surfactant, an aromatic hydroxyl-group content compound, etc. can also be used for the solution of the above-mentioned alkali, carrying out suitable amount addition. It is most desirable to use tetramethylammonium hydroxide in especially inside.

[0075] Although etching by the oxygen plasma of a lower layer organic poly membrane is performed by using the upper resist pattern as a protection mask when using the photosensitive constituent by this invention as an upper resist of a two-layer resist, this upper resist has sufficient resistance over oxygen plasma. Although it depends for the oxygen plasma resistance of the photosensitive constituent of this invention also on a silicone content, and the etching system and etching conditions of the upper resist, sufficiently large etch selectivity (etch-rate ratio of a lower layer and the upper resist) can be taken with 10-100.

[0076] Moreover, in the pattern formation method by the photosensitive constituent of this invention, an organic poly membrane is first formed on a processed substrate. this organic poly membrane -- various kinds -- a well-known photoresist is sufficient, for example, each series of FH series by the FUJIFILM aurin company, FHi series or the OiR series by the aurin company, and the PFI series by Sumitomo Chemical Co., Ltd. can be illustrated Formation of this organic poly membrane dissolves these in a suitable solvent, and is performed by applying the solution obtained by the spin coat method, the spray method, etc. Subsequently, the film of the photosensitive constituent of this invention is formed on the 1st layer of the above-mentioned organic poly membrane. This dissolves resist material in a suitable solvent like the 1st layer, and is performed by applying the solution obtained by the spin coat method, the spray method, etc.

[0077] Although the obtained two-layer resist is given to a pattern formation process next, pattern formation processing is first performed on the film of the resist constituent of the 2nd layer, i.e., the upper layer, as the 1st phase. By performing mask alignment if needed and irradiating a high-energy line through this mask, the resist constituent of an irradiation portion is made melttable in an alkaline-water solution, negatives are developed with an alkaline-water solution, and a pattern is formed.

[0078] Subsequently, although an organic poly membrane is etched as the 2nd phase, this operation is carried out by oxygen plasma etching by using the pattern of the film of the above-mentioned resist constituent as a mask, and forms the detailed high pattern of an aspect ratio. Etching of the organic poly membrane by this oxygen plasma etching is the completely same technology as plasma ashing used in the case of the ablation of a resist film performed after the end of etching processing of the substrate by the conventional photo etching operation. This operation can be carried out as reactant gas, i.e., etching gas, using oxygen by for example, the cylindrical shape plasma etching system and the parallel monotonous type plasma etching system.

[0079] Furthermore, although processing of a substrate is performed by using this resist pattern as a mask, as a processing method, the dry etching methods, such as sputter etching, gas plasma etching, and ion beam etching, can be used. The etching processing by the two-layer film resist method containing the film by the photosensitive constituent of this invention is completed by exfoliation operation of a resist film. Ablation of this resist film can only be carried out by dissolution processing of the organic polymeric materials of the 1st layer. These organic polymeric materials are arbitrary photoresists, and since it has not deteriorated at all in the above-mentioned photo etching operation (hardening etc.), the organic solvent of the photoresist of each **** itself can be used. Or it is also possible to exfoliate by processing of plasma ashing etc., without using a solvent.

[0080]

[Example] Although this invention is explained with the example below, of course, the mode of this invention should not be limited only to these examples.

(Example -1 of manufacture) 15g of anhydrous aluminum chlorides and 50ml of acetyl chlorides were taken and stirred in the 300ml flask which attached the synthetic stirrer of component (a) polymer (silsesquioxane polymer), the thermometer, and the dropping funnel. The solution which next melted polyphenyl silsesquioxane 5g of molecular weight 4200 to 50ml of acetyl chlorides was dropped gradually. Temperature was kept at 25 degrees C and the reaction was advanced. The hydrogen chloride occurred with advance of a reaction. After the 3-hour reaction, it cooled and contents were poured out into 250g iced water. It often stirred, the aluminum chloride was decomposed, 50g ethyl ether was added, and settling were dissolved. After removing a

water layer, 100g water was added and it was made to permeate well with an ether layer. After removing a water layer, the ether was evaporated and, finally it dried with the vacuum dryer. The molecular weight of the obtained polymer is 4500 and it turns out that the silicon element is contained 23.2% by the elemental-analysis method.

[0081] (Example -2 of manufacture) The polymer [used polyphenyl methyl silsesquioxane 5g of the synthetic molecular weight 3800 of (Component a) polymer <<silsesquioxane polymer>>, and also] corresponding to the component (a) of this invention was compounded like the example -1 of manufacture. The molecular weight of the obtained polymer was 3900 and the silicon element by the elemental-analysis method was 25.2%.

[0082] (Example 3 of manufacture) Composition and example of polymer of component (e) polymer The synthetic 2-methyl-2-adamanthyl methacrylate and mevalonic methacrylate of E-1 were taught at 50/50 of a rate, it dissolved in N and the mixed solvent of N-dimethylacetamide / tetrahydrofuran =5/5, and 100ml of solutions of 20% of solid-content concentration was prepared. Three-mol % and mercaptoethanol 6 mol % were added for the Wako Pure Chem make V-65 to this solution, and it was dropped at tetrahydrofuran 10ml heated at 60 degrees C over 3 hours under nitrogen-gas-atmosphere mind. Heating stirring of the reaction mixture was carried out after the dropping end for 6 hours. Reaction mixture was cooled to the room temperature after the reaction end, crystallization was carried out to methanol 3L, and the white fine particles which deposited were collected. In the example E-1 of polymer, the polymer composition ratio for which it asked from C13NMR was 50/50. Moreover, the weight average molecular weight of the standard polystyrene conversion for which it asked by gel-permeation-chromatography (GPC) measurement was 7800. It compounded by the method with the same said of other polymer.

[0083]

(Example 1)

The example -1 of manufacture. Obtained silsesquioxane polymer 1g and polymer of the polymer example E-1 1g, triphenylsulfonium - 2, 4, 6-triisopropyl phenyl sulfonate 0.04g and triphenyl imidazole 0.005 g was dissolved in 18g methoxy propyl acetate, the MF of the obtained solution was carried out by the membrane filter of 0.1-micrometer aperture, and the silicon content photosensitivity constituent was obtained.

a silicon wafer -- a FHi-028D resist (resist for i lines by the Fuji Photo Film aurin company) -- the product made from canon -- it applied using coating-machine CDS-650, and it carried out 90-second **-KU and 90 degrees C of homogeneous membranes of 0.85 micrometers of thickness were obtained Thickness was set to 0.70 micrometers when this was heated 200 more degrees C for 3 minutes. the silicon content photosensitivity constituent besides prepared above -- an application -- it carried out 60-second **-KU and 110 degrees C of application films of 0.20-micrometer thickness were obtained

[0084] in this way, the obtained wafer -- the product made from canon -- it exposed, loading KrF excimer laser stepper FPA-3000EX4 with a resolution mask, and changing light exposure and a focus the tetramethylammonium hydroxide developer (2.38%) after heating 120 degrees C for 90 seconds in a clean room after that -- for 60 seconds -- developing negatives -- distilled water -- a rinse -- it dried and the pattern (the upper pattern) was obtained It observed with the scanning electron microscope. Furthermore, using ULVAC parallel monotonous type reactive-ion-etching equipment, the wafer which has the resist pattern of the above-mentioned upper layer was etched (dry development), and pattern formation was carried out to the lower layer. A 20mm toll and impression power 100 mW/cm² etching time set etching gas oxygen, and the pressure set them as for 15 minutes. The scanning electron microscope estimated the result.

[0085] The following methods estimated sensitivity, resolution, the depth of focus, size change, etc.

Sensitivity: 0.18-micrometer the line/space of a mask evaluated by light exposure when reappearing by the upper pattern.

Resolution: When it was light exposure in case 0.18-micrometer the line/space of the above-mentioned mask are reproduced, the lower limit in which a line/space carries out separation resolving in a lower layer estimated.

The depth of focus performed exposure which removed the focus gradually at the time of exposure, and evaluated the range of fluctuation of the focus which can resolve a 0.18-micrometer line in a lower layer. Size change (shift) of a pattern shows the variation of tolerance of the size of the view pattern of exposure and the upper resist formed by carrying out wet development, and the size after carrying out dry development of this further and carrying out pattern formation to a lower layer.

[0086] As a result, sensitivity is 22 mJ/cm² and 0.14 micrometers (resolution) the line/space were resolving it. Moreover, film decrease of 0.18-micrometer line was very as small as 1.5%, and the cross-section configuration of a line was a trapezoid near a rectangle. The pattern with perpendicular 0.18-micrometer width of face was formed by width of face with a depth of focus of 1.2 micrometers by 0.8 micrometers of thickness. Moreover, 0.18-micrometer pattern shifts were very as few as 0.005 micrometers.

[0087] (Example 2) E-26 (weight average molecular weight : 6800) was used instead of the polymer example E-1 using silsesquioxane polymer 1g obtained in the example 2 of manufacture instead of silsesquioxane polymer 1g in an example 1. The photosensitive constituent was prepared like the example 1 except these. Subsequently, exposure development was carried out like the example 1, and it evaluated. 0.13-micrometer the line/space resolved by sensitivity 36 mJ/cm². Moreover, film decrease of 0.18-micrometer line was very as small as 2.5%, and the cross-section configuration was a trapezoid near a rectangle. an example 1 -- the same -- carrying out -- etching -- the bottom, the depth of focus of 0.18 micrometers came out with 1.0 micrometers, and the pattern shift came out out of the rest very only with 0.007 micrometers

[0088] (Examples 3-20 and examples 1 and 2 of comparison) Change to the component (b) and component (e) of an example 1, and make it be the same as that of an example 1 using a component (b) given in Table -1, and component (c) - (e). Each photosensitive constituent was prepared, exposure development was carried out like the example 1, and etching processing was carried out, and it evaluated like the above by observing it with a scanning electron microscope. The result is shown in Table -2.

[0089]

[Table 1]

表-1

実施例	成分(b)	成分(c)～(e) (重量平均分子量)
3	トリフェニルスルホニウム-2,4,6-トリイソプロピルフェニルスルホネート	E-5(8300)
4	トリフェニルスルホニウム-2,4,6-トリイソプロピルフェニルスルホネート	E-6(5700)
5	トリフェニルスルホニウム-2,4,6-トリイソプロピルフェニルスルホネート	E-25(11000)
6	トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート	E-5(8300)
7	トリフェニルスルホニウムベンタフルオロフェニルスルホネート	E-13(4800)
8	トリフェニルスルホニウム-p-ドデシルフェニルスルホネート	E-16(9700)
9	トリフェニルスルホニウム-p-ドデシルフェニルスルホネート	E-2(7500)
10	トリフェニルスルホニウム-p-ドデシルフェニルスルホネート	E-14(6200)
11	トリフェニルスルホニウム-p-ドデシルフェニルスルホネート	E-19(9200)
12	トリフェニルスルホニウム-p-ドデシルフェニルスルホネート	E-4(8000)
13	トリフェニルスルホニウム-p-ドデシルフェニルスルホネート	C-2(9100)
14	トリフェニルスルホニウム-p-ドデシルフェニルスルホネート	C-4(12000)
15	ビス(t-アミルフェニル)ヨードニウム-p-トルエンスルホネート	C-8(6900)
16	ビス(t-アミルフェニル)ヨードニウム-p-トルエンスルホネート	C-9(10200)
17	ビス(t-アミルフェニル)ヨードニウム-p-トルエンスルホネート	D-2(5900)
18	ビス(t-アミルフェニル)ヨードニウム-p-トルエンスルホネート	D-5(7300)
19	ビス(t-アミルフェニル)ヨードニウム-p-トルエンスルホネート	D-6(8800)
20	ビス(t-アミルフェニル)ヨードニウム-p-トルエンスルホネート	D-7(9500)

[0090]
[Table 2]

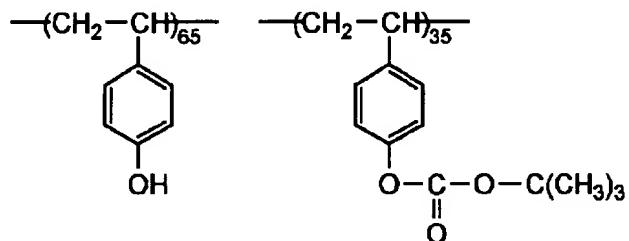
表-1つづき

比較実施例	成分(b)	ポリマー (重量平均分子量)
1	トリフェニルスルホニウム-2,4,6-トリイソプロピルフェニルスルホネート	比較用ポリマー1 (7900)
2	トリフェニルスルホニウム-2,4,6-トリイソプロピルフェニルスルホネート	比較用ポリマー2 (10000)

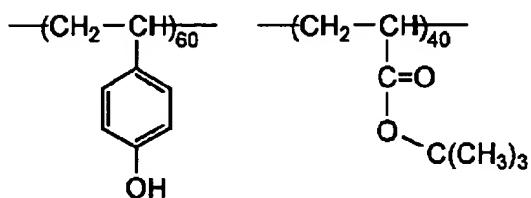
[0091]

[Formula 23]

比較用ポリマー1



比較用ポリマー2



[0092]

[Table 3]

表-3

実施例	解像力 μm	感度 mJ/cm^2	0.18 μm ラ イン膜減り (%)	エッティング後寸法 シフト (0.18 μm ライン) (μm)	エッティング後 0.18 μm ライン の焦点深度 (μm)
3	0.15	17	2	0.008	1.05
4	0.145	25	3.5	0.007	0.90
5	0.155	28	3	0.009	0.90
6	0.14	14	4.5	0.007	1.05
7	0.15	18	3.5	0.010	0.90
8	0.135	26	5.5	0.008	1.0
9	0.135	30	2	0.007	1.05
10	0.145	32	2	0.010	1.2
11	0.15	35	2.5	0.007	0.90
12	0.155	27	4	0.008	1.05
13	0.15	29	2	0.009	0.90
14	0.15	33	2	0.007	1.1
15	0.135	27	3	0.008	1.05
16	0.135	25	5	0.009	0.90
17	0.16	30	4	0.008	1.05
18	0.155	26	3	0.008	0.90
19	0.15	32	2.5	0.008	1.1
20	0.15	30	2.5	0.010	1.1
比較例					
1	0.175	45	8	0.015	0.55
2	0.18	22	16	0.045	0.60

[0093]

[Effect of the Invention] By this invention, the photosensitive constituent which is high sensitivity and has high resolution can be offered especially in manufacture of a semiconductor device, in detail, the optical absorption in a Deep-UV field is small, and the photosensitive constituent which can be equivalent to the short wavelength light source can be offered. Furthermore, there is little film decrease after the development especially in a detailed pattern 0.2 micrometers or less, and it can offer the photosensitive constituent which gives a rectangle configuration. There are still few pattern shifts (size change) in the case of the imprint of the pattern to the lower layer in an oxygen plasma process, and the photosensitive constituent excellent in size repeatability is obtained. Therefore, it is used the most suitable for the mass-production manufacture of a semiconductor substrate which has an overly detailed circuit.

.....
[Translation done.]